

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

PHYSIQUE

THESE

**PROPRIETES OPTIQUES
DANS L'INFRA-ROUGE LOINTAIN
ET A BASSES TEMPERATURES
DE QUINZE CRISTAUX IONIQUES**

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **Jacques CLAUDEL**

soutenue le 22 mai 1969

devant la Commission d'Examen

JURY :

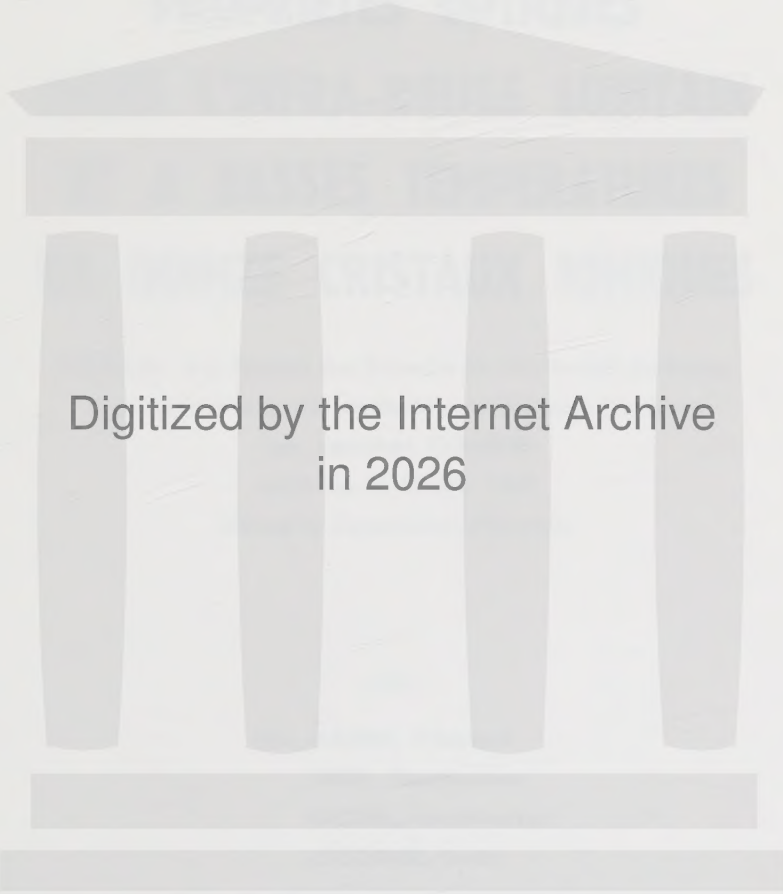
MM. HADNI, Président

NEEL, Examineur

GOSSE, Examineur

LECOMTE, Invité

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0060

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY
COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
PHYSIQUE
THESE

PROPRIETES OPTIQUES
DANS L'INFRA-ROUGE LOINTAIN
ET A BASSES TEMPERATURES
DE QUINZE CRISTAUX IONIQUES

Présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques
par **Jacques CLAUDEL**
soutenue le 22 mai 1969
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. HADNI, Président
NEEL, Examineur
GOSSE, Examineur
LECOMTE, Invité

1969

PROPRIÉTÉS OPTIQUES
DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN
ET À BASSES TEMPÉRATURES
DE QUINZE CRISTAUX IONOMERES

Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Leiden
pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences
par
M. J. VAN DER VORST
né le 17 mai 1928
à Rotterdam



ANNEE SCOLAIRE 1968/69

DOYEN : M. AUBRY

ASSESSEUR : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT -

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE -
 EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE
 MALLEMAN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER -
 CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -

Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{le} MATHIEU -PROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	MM. GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Ind.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	*CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	*CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	*WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Dif. et Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	*GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	*DAVOINE	Physique (ENSMIN)
HEROLD	Chimie Minérale Ind.	HORN	Physique (1 ^o Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	*ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	Mme *LUMER	Mathématiques
*MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

N... Chimie Biologique

N... Mécanique Appliquée

N... Analyse Supérieure

N... Méthodes Mathématiques de la Physique

N... Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL
MM. GUDEFIN	Physique
VUILLAUME	Psychophysiologie
FRENTZ	Biologie Animale
MARI	Chimie (ISIN)
AUROUZE	Géologie
DEVIOT	Physique du Solide
FLECHON	Physique P.C.
Mle HUET	Mathématiques C.B.G.
VIGNES	Métallurgie
BALESSENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
JANOT	Physique P.C. EPINAL
JACQUIN	Pédologie et Chimie agricoles
MAINARD	Physique M.P.
CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
MARTIN	Chimie P.C.
PAULMIER	Mécanique Expérimentale
PROTAS	Minéralogie
JOZEFOWICZ	Physico-Chimie
JURAIN	Géologie C.B.G.
RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)
VILLERMAUX	Génie Chimique
METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)
PAIR	Mathématiques Appliquées
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle
DURAND	Physique
GRANGE	Physique (ISIN)
DEPAIX	Probabilités et Statistique
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)
ROQUES	Chimie Minérale
WEISSLINGER	Physique
HUSSON	Physique (ENSEM)
GERL	Physique
AMARIGLIO	Chimie Biologique
N...	Mécanique des fluides (ISIN)
N...	Mécanique (ISIN)
N...	Mathématiques
N...	Mathématiques P.C.
N...	Mathématiques C.B.G.
N...	Physiologie animale
N...	Mathématiques M.P.
N...	Exploitation minière (ENSMIN)

Je dois d'avoir effectué ce travail à Monsieur le Professeur HADNI qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire de la Faculté des Sciences de Nancy et me proposer le sujet de cette étude.

Je tiens à lui exprimer ici ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir donné toutes les facilités matérielles, les encouragements et les conseils nécessaires à sa réalisation.

Je prie Monsieur Jean LECOMTE, membre de l'Institut, de bien vouloir agréer l'hommage de ma profonde gratitude pour son parrainage bienveillant et efficace et pour l'honneur qu'il me fait en participant à la commission d'examen.

Je remercie vivement Messieurs les Professeurs NEEL et GOSSE d'avoir bien voulu accepter de participer au Jury.

Je prie Monsieur le Professeur LEGRAS de bien vouloir agréer mes remerciements pour les facilités qu'il m'a données d'utiliser l'ordinateur de l'Institut Universitaire de Calcul Automatique.

Je remercie également tous les membres du laboratoire, chercheurs et techniciens, pour l'aide efficace et amicale que j'ai toujours trouvée auprès d'eux et qui a fortement contribué à la réalisation de ce travail.

INTRODUCTION GENERALE.

PREMIERE PARTIE : INTERACTIONS INFRAROUGE-MATIERE.

Chapitre Premier : VIBRATIONS NORMALES DANS UN CRISTAL.

1. Modèle à une dimension.
2. Extension à trois dimensions.

Chapitre II : INTERACTIONS INFRAROUGE-MATIERE.

1. Interactions à un phonon.
2. Interactions à deux phonons.

DEUXIEME PARTIE : POUVOIR REFLECTEUR DES CRISTAUX.

Chapitre Premier : ANALYSE DES SPECTRES DE REFLEXION.

1. Analyse de Kramers-Kronig du spectre de reflexion.
2. Calcul des constantes optiques à partir des données de transmission et de reflexion.
3. Analyse de Lorentz.

Chapitre II : RESULTATS.

1. Conditions expérimentales.
2. Bromure de potassium. Iodure de potassium.
3. Chlorure d'argent. Bromure d'argent. Iodure d'argent.
4. Chlorure de césium. Bromure de césium. Iodure de césium.
5. Chlorure de thallium. Bromure de thallium. Iodure de thallium.
6. Sélénium de zinc. Tellure de zinc. Sélénium de cadmium.

TROISIEME PARTIE : TRANSMISSION DES CRISTAUX.

Chapitre Premier : DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

1. Spectromètre de grandes dimensions à haute résolution.
2. Récepteur à antimoniure d'indium.

Chapitre II : TRANSMISSION DE L'IODURE DE CESIUM.

1. Résultats expérimentaux.
2. Analyse de Kramers-Kronig du spectre de transmission.
3. Absorption à un et deux phonons.

Chapitre III : TRANSMISSION DE LA CUPRITE.

1. Structure de la cuprite ; vibrations du réseau.
2. Spectre d'absorption entre 2 et 200 microns.
3. Conclusions.

QUATRIEME PARTIE : ANALYSE DES RESULTATS.

Chapitre Premier : FORMULE DE HAVELOCK.

Chapitre II : DETERMINATION DU MODE LONGITUDINAL OPTIQUE.

Chapitre III : POINT DE VUE MICROSCOPIQUE. FORMULE DE SZIGETI.

CONCLUSIONS.

INTRODUCTION.

Les propriétés optiques des cristaux ioniques ont fait l'objet de nombreux travaux dans l'infrarouge lointain, dans le but d'obtenir des informations sur les fréquences de vibrations et sur les forces interatomiques qui contrôlent ces vibrations. Une des premières études systématiques est celle de Barnes qui en 1932 déterminait de façon assez précise les fréquences d'absorption des halogénures alcalins (1). Il utilisait des films très minces et faisait des mesures uniquement à température ordinaire.

Depuis, les progrès de l'instrumentation ont été constants (2) (3). Ils ont porté dans trois directions : basses températures, grandes longueurs d'onde et monocristaux de synthèse.

Parmi les nombreux travaux qui suivirent, citons celui de Yoshinaga qui présentait en 1955 des résultats concernant le facteur de réflexion, entre 20 et 200 microns, d'une dizaine d'halogénures ioniques (4). L'étude était faite à température ordinaire sur des monocristaux. Un peu plus tard, Jones et col publiaient un travail relatif à la transmission à basse température de seize composés ioniques (5). Ils se servaient de films minces évaporés sur des supports transparents et observaient leur absorption uniquement autour de leur fréquence fondamentale. Un des derniers résultats d'ensemble connu est celui de Wilkinson sur la variation du coefficient d'absorption de douze halogénures alcalins à la température de l'azote liquide dans la région immédiatement voisine du maximum d'absorption (6).

Depuis 1961, une étude approfondie a été entreprise au laboratoire du Professeur Hadni en vue de déterminer le comportement des cristaux dans l'infrarouge lointain, à basses températures (7). Elle a conduit à des résultats originaux, parmi lesquels la supertransmission de certains cristaux quand on les refroidit. Ce travail venait à point pour confirmer les théories récentes sur l'interprétation des effets secondaires dans l'absorption infrarouge (8).

En 1965 commençait au laboratoire une autre série d'expériences à basses températures sur la détermination du facteur de réflexion des cristaux ioniques dans l'infrarouge lointain (9). L'étendue du domaine étudié (20-700 microns) et la précision des mesures ont rendu possibles des analyses du type Kramers-Kronig et Lorentz. Celles-ci, faites sur ordinateur, ont conduit à la détermination des propriétés optiques de ces cristaux.

C'est une partie de cette étude, à laquelle nous avons été associé, que nous présentons dans ce mémoire.

Nous avons divisé ce travail en quatre grandes parties. Dans la première, nous présentons rapidement le problème des interactions entre les ondes électromagnétiques et les ondes d'agitation thermique dans un cristal.

La deuxième partie est relative à l'analyse des spectres de réflexion dans l'infrarouge lointain et à basses températures de quatorze cristaux ioniques en vue de la détermination de leurs propriétés optiques. Nous exposons les méthodes utilisées pour le calcul des constantes optiques et diélectriques. Les résultats concernant chaque composé sont ensuite présentés et analysés.

Dans la troisième partie, nous étudions les spectres de transmission de deux composés ioniques, l'iodure de césium et l'oxyde cuivreux, à température ordinaire et à celle de l'hélium liquide. La première étude porte sur la détermination des processus d'addition et de différence de phonons qui interviennent dans l'absorption de l'iodure de césium ; l'autre, sur la recherche de la deuxième fréquence active en infrarouge de l'oxyde cuivreux. Dans l'étude du dispositif expérimental qui précède, nous faisons une description rapide d'un spectromètre à haute résolution. Nous présentons plus longuement l'installation d'un nouveau récepteur à antimonure d'indium qui pourra permettre des études à plus basses températures.

Enfin une discussion d'ordre général fait l'objet de la quatrième partie. Les problèmes suivants sont abordés : relation de Havelock, détermination du mode longitudinal optique et équations de Szigeti sur la compressibilité.

PREMIERE PARTIE
=====

INTERACTIONS INFRAROUGE - MATIERE
=====

Avant d'aborder une discussion sur les spectres de réflexion et de transmission, une introduction aux interactions entre les ondes électromagnétiques et les ondes d'agitation thermique dans un cristal semble nécessaire. Un certain nombre d'articles et de livres ont été consacrés à ce problème du spectre infrarouge des solides (10) (11) (12) (13). Nous en présentons un résumé en nous bornant exclusivement à l'interaction du champ électromagnétique avec les modes de vibration du cristal.

On considère le réseau cristallin comme donné dans son état d'équilibre et on communique des petits déplacements aux atomes à partir de leur position d'équilibre. Il en résulte des forces de rappel, qui sont en première approximation des fonctions linéaires du déplacement (hypothèse harmonique).

Nous nous proposons d'étudier la propagation d'une onde plane dans un cristal en partant de l'hypothèse d'une chaîne linéaire.

C H A P I T R E I

=====

V I B R A T I O N S N O R M A L E S D A N S U N C R I S T A L .

=====

I-1- MODELE A UNE DIMENSION AVEC DEUX SORTES D'ATOMES.

Etudions la propagation d'une onde plane dans une distribution linéaire d'atomes de deux sortes différentes. Nous admettrons que deux ions voisins vont exercer chacun une force de rappel proportionnelle à la variation de leur distance avec un coefficient de proportionnalité f . A chaque particule de masse m on fait correspondre la particule de masse M qui la suit immédiatement dans la file et nous écrivons que leur distance au repos est a . Si x_{2n} est le déplacement de la particule M de rang $2n$ à partir de sa position d'équilibre et x_{2n+1} celui de la particule m de rang $2n+1$, les équations du mouvement de chaque atome s'écrivent :

$$M \frac{d^2 x_{2n}}{dt^2} = f (x_{2n+1} + x_{2n-1} - 2 x_{2n})$$

$$m \frac{d^2 x_{2n+1}}{dt^2} = f (x_{2n+2} + x_{2n} - 2 x_{2n+1})$$

(1)

En supposant les solutions de la forme

$$x_{2n} = A e^{i(\omega t + 2nka)} \quad \text{et} \quad x_{2n+1} = B e^{i[\omega t + (2n+1) ka]}$$

où k représente l'amplitude du vecteur d'onde $\vec{k}$ et en substituant dans les équations (1), ces solutions conduisent à deux relations simultanées pour les amplitudes A et B .

$$-\omega^2 M A - f B (e^{ika} + e^{-ika}) + 2 f A = 0 \quad (2)$$

$$-\omega^2 m B - f A (e^{ika} + e^{-ika}) + 2 f B = 0 \quad (3).$$

Ces équations auront une solution non triviale si le déterminant des coefficients des inconnues A et B est nul

$$\begin{vmatrix} 2f - M\omega^2 & -2f \cos ka \\ -2f \cos ka & 2f - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

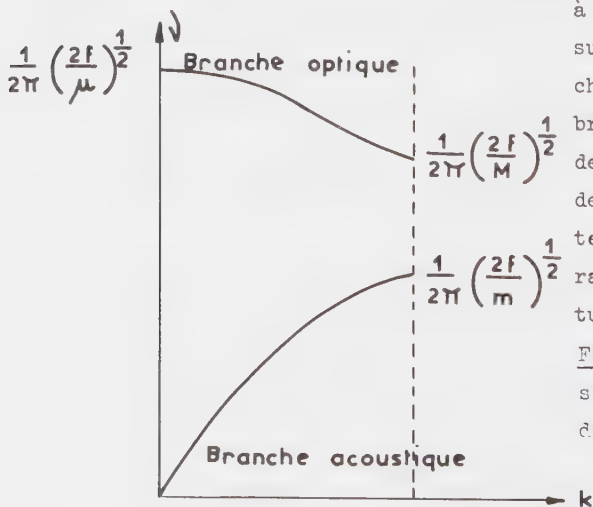
d'où

$$\omega^2 = f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) + f \left\{ \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 ka}{Mm} \right\}^{1/2}$$

on introduit la fréquence $\nu = \omega/2\pi$ et la masse réduite μ ($\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m} + \frac{1}{M}$), on obtient :

$$\nu^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{f}{\mu} + \left[\frac{f^2}{\mu^2} - \frac{4f^2 \sin^2 ka}{Mm} \right]^{1/2} \quad (4)$$

Cette relation entre ν et le vecteur d'onde k est connue sous le nom de relation de dispersion. La longueur finie $2Na$ du réseau restreint les valeurs possibles de k dans le domaine $-\frac{\pi}{2a} < k < \frac{\pi}{2a}$. La région entre ces limites de k est appelée la première zone de Brillouin. La variation de ν en fonction de k définie par l'équation (4) est indiquée par la Figure 1. Nous voyons que la relation de dispersion donne lieu



à deux branches : la partie supérieure est appelée branche optique, et l'inférieure branche acoustique. La nature des vibrations dans chacune de ces branches est différente et est illustrée par le rapport A/B obtenu en substituant (4) dans (2) et (3).

Figure 1 : Courbes de dispersion pour un modèle à une dimension.

$$\frac{A}{B} = \frac{2 M \cos k a}{M - m \pm (M^2 + m^2 + 2 M m \cos k a)^{1/2}} \quad (5)$$

Ainsi quand $k = 0$, on a respectivement :

- 1°) $A = B$. Cela signifie que pour les ondes acoustiques (A) les deux atomes de la maille se déplacent pratiquement en phase comme un ensemble rigide.
- 2°) $A = -\frac{M}{m} B$ pour la branche optique, montrant que le mouvement des atomes adjacents se fait en opposition de phase et que le centre de masse reste fixe. S'ils ont des charges opposées, les atomes constituent un dipôle oscillant qui peut se coupler à la radiation électromagnétique. Ce mode de vibration est appelé une branche optique (O) car il est responsable de l'absorption dans les cristaux ioniques.

L'application de la mécanique quantique associée à chaque fréquence permise ν une énergie $h\nu$. Ce quantum d'énergie est appelé un phonon.

I-2- EXTENSION A TROIS DIMENSIONS.

Des équations analogues peuvent être établies pour des réseaux à deux et trois dimensions. Elles ont été démontrées par Born et Karman en 1912 (14). Les solutions de ces équations sont de la forme $u = u_0 e^{i(kr - \omega t)}$. Le mouvement n'est pas limité le long d'une chaîne donnée d'atomes mais peut être décomposé suivant certaines directions de symétrie en vibrations transversales (T) ou longitudinales (L).

Puisque les forces interatomiques agissent suivant les trois dimensions et y sont en général d'intensité différente, les relations de dispersion entre ω et k auront des formes différentes suivant les directions considérées et différeront également dans chaque branche pour les vibrations transversales et longitudinales. Les équations (2) et (3) deviennent :

$$\omega^2 M A = 2 f A - 2 f B \cos k a \quad (6)$$

$$\omega^2 m B = 2 f B - 2 f A \cos k a \quad (7)$$

en exprimant ces relations sous forme matricielle, on obtient :

$$\omega^2 \mathcal{M} \cdot \mathcal{U} = D \mathcal{U} \quad (8)$$

avec

$$\mathcal{M} = \begin{vmatrix} M & 0 \\ 0 & m \end{vmatrix} \quad \mathcal{U} = \begin{vmatrix} A \\ B \end{vmatrix}$$

et

$$D = \begin{vmatrix} 2f & -2f \cos ka \\ -2f \cos ka & 2f \end{vmatrix}$$

Cette équation a une forme générale, valable pour les forces interatomiques d'un cristal à trois dimensions et pour n'importe quel nombre d'atomes par cellule unitaire. S'il y a n atomes par cellule unitaire $\mathcal{U}$ est une matrice à 3n dimensions. D est une matrice compliquée qui contient les constantes de force et est appelée la matrice des constantes de forces. Pour chaque valeur de k il y a 3n valeurs de ω^2 (et à partir de là, 3n branches) qui sont données par les solutions du déterminant séculaire $|D - \mathcal{M} \omega^2| = 0$.

Des 3n branches, 3n - 3 sont optiques et 3 acoustiques. Pour certaines valeurs de k, certaines branches peuvent être dégénérées. Les modes transversaux sont en général doublement dégénérés du fait qu'il y a deux directions de vibrations indépendantes, perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde, pour lesquelles les vibrations des atomes ont les mêmes énergies. Les valeurs permises du vecteur k sont :

$$k = \frac{1a}{N_1} + \frac{mb}{N_2} + \frac{nc}{N_3} \quad (9)$$

où a, b, c sont les vecteurs du réseau réciproque. $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ représente le nombre d'atomes dans le cristal et l, m, n sont des nombres entiers. La zone de Brillouin est dans l'espace réciproque un polyèdre et par exemple a la forme de la Figure 2, dans le cas de l'iodure de césium étudié par ailleurs.

$\rho(\omega)$ le nombre de modes par unité de domaine de fréquences ou la densité d'états est donné dans le système à trois dimensions par l'équation suivante :

$$\rho(\omega) = \sum_t \rho_t(\omega) \propto \sum_t \int_{S_t(\omega)} \frac{dS_t}{|\Delta_k \omega_t(k)|} \quad (10)$$

CHAPITRE II

=====

INTERACTIONS INFRAROUGE - MATIERE.

=====

Dans les interactions entre un cristal et des radiations infrarouges, deux processus différents, dépendant de la nature du cristal, peuvent être distingués.

- 1°) l'absorption à un seul phonon due aux modes normaux de vibrations. Elle a lieu uniquement dans les cristaux ioniques et est due à la création de simples phonons.
- 2°) l'absorption à plusieurs phonons. Elle a lieu quand deux ou plusieurs phonons agissent simultanément entre eux pour produire un moment dipolaire électrique avec lequel la radiation peut se coupler. Ce processus donne de l'absorption dans les cristaux ioniques et homopolaires.

Nous n'avons pas envisagé dans notre étude l'absorption à un phonon due à des défauts ponctuels. Ces processus diffèrent par la nature des informations qu'ils donnent sur les courbes de dispersion du phonon. Le processus 1 est limité par une règle de sélection relative à la conservation des moments pour les phonons de vecteurs d'onde presque nuls. Les processus à plusieurs phonons sont relatifs à des valeurs de k plus grandes et donnent les énergies des points critiques au bord de la zone. Ni l'un ni l'autre de ces processus ne donne d'informations directes sur la densité des modes.

II-1- INTERACTIONS A UN PHONON.

Reprenons l'exemple de la chaîne linéaire à deux types d'atomes dans laquelle un des atomes a une charge $+e$ et l'autre $-e$. Le moment dipolaire des vibrations est alors obtenu en considérant les déplacements

à partir de la position d'équilibre de ces deux atomes. Si nous avons une chaîne par unité de volume, on peut écrire la polarisation, c'est-à-dire le moment dipolaire par unité de volume, comme :

$$P = + e \sum_{2n} x_{2n} + (-e) \sum_{2n+1} x_{2n+1} \quad (11)$$

L'équation (1) montre que les sommes sur les atomes sont, pour $t = 0$

$$\sum_{2n} x_{2n} = \sum_{2n} A e^{i(2nka)} \quad (12)$$

$$\sum_{2n+1} x_{2n+1} = \sum_{2n+1} B e^{i(2n+1)ka} \quad (13)$$

dans lesquels les valeurs de k sont assujetties par des conditions aux limites à des valeurs $k = \frac{2\pi\ell}{Na}$ ($\ell = 0, 1, 2, \dots$) où il y a N atomes de chaque sorte.

Ces sommes sont alors :

$$\sum_{2n} x_{2n} = \begin{cases} AN & \text{si } \ell = 0 \\ 0 & \text{si } \ell = 1, 2, \dots, N-1 \end{cases} \quad (14)$$

et

$$\sum_{2n+1} x_{2n+1} = \begin{cases} BN & \text{si } \ell = 0 \\ 0 & \text{si } \ell = 1, 2, \dots, N-1 \end{cases} \quad (15)$$

Ainsi P est nul sauf pour $\ell = 0$ (et ainsi $k = 0$). Puisque l'équation (5) donne des solutions possibles $A = B$ et $A = -(\frac{M}{2m}) B$, nous trouvons que seul un des $2N$ modes a un moment dipolaire fini correspondant au vecteur d'onde nul où les deux atomes différents vibrent en opposition de phase.

Physiquement le résultat nous indique que seuls les phonons de très grandes longueurs d'onde produisent un moment dipolaire qui ne s'annule pas dans toutes les cellules unitaires du cristal.

La théorie prévoit donc une absorption à la fréquence correspondant à $k = 0$, c'est-à-dire

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[2f \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \right]^{1/2} \quad (16)$$

II-2- INTERACTIONS A DEUX PHONONS.

La forte absorption due au mode transversal s'ajoute à une absorption continue s'étendant dans tout le domaine infrarouge. Un autre processus différent de celui à un phonon se superpose donc à celui-ci.

Déjà en 1935 Barnes avait constaté expérimentalement sur d'autres cristaux l'existence de deux maximums secondaires ainsi qu'une importante absorption continue autour du maximum principal (16). Born et Blackmann (17) essayèrent d'expliquer ce phénomène par l'anharmonicité: les modes normaux seraient plus ou moins couplés les uns avec les autres sans que leurs fréquences soient pour autant modifiées. Les oscillateurs de dispersion prennent de l'énergie au champ électromagnétique qu'ils peuvent ensuite céder aux autres modes normaux. Un peu plus tard, Blackmann (18) qui avait observé que ces maximums secondaires coïncidaient avec une plus grande densité de vibrations, étend la méthode à un modèle cristallin tridimensionnel tout en ne tenant compte que des interactions entre ions voisins. Citons également Kellermann (19) qui introduit en plus du champ coulombien des forces de répulsion d'un type différent.

En faisant un certain nombre d'hypothèses il parvient à calculer une distribution de fréquences pour le chlorure de sodium en tenant compte de toutes les interactions possibles dans l'ensemble du cristal.

Le mécanisme suggéré par Lax et Burstein (8) est qu'un mode de vibration du cristal induit des charges sur les atomes qui n'existeraient pas autrement. Un second mode entraîne simultanément la vibration des charges induites produisant alors un moment électrique du second ordre qui se couple au champ de radiation. Le moment électrique se créera pour une fréquence ν_q égale à la somme ou à la différence de deux phonons de fréquence ν_1 et ν_2 , donnant alors une absorption.

Les règles de sélection concernant la conservation de l'énergie et du moment s'écrivent :

$$h \nu_q = h \nu_1 + h \nu_2 \quad \text{et} \quad k_1 + k_2 = -\alpha$$

lorsque $\nu_1 = \nu_2$ il s'agit de création d'harmoniques supérieures et

lorsque $v_1 \neq v_2$ de combinaisons à deux phonons. Le vecteur d'onde q du rayonnement est très faible dans l'infrarouge lointain aussi l'interaction aura lieu uniquement entre les phonons ayant des vecteurs d'onde de grandeurs égales mais de signes opposés.

Les combinaisons de phonons possibles sont très nombreuses et l'identification des phonons participant à un processus à plusieurs phonons se fait aux moyens de considérations statistiques. Elles conduisent à des relations entre le coefficient d'absorption et la température.

Les états vibrationnels d'un cristal sont représentés par un ensemble d'oscillateurs. La création ou l'annihilation d'un phonon dans ce cristal correspondra à une variation du nombre quantique de l'oscillation d'énergie $(n_k + \frac{1}{2}) h\nu$ par unité d'énergie $h\nu$ (20). On appelle a_+ l'opérateur de création exprimant la transition de l'état n_k à l'état $n_k + 1$ sur la fonction d'onde ψ_n du cristal. L'action de cet opérateur entraîne pour l'absorption :

$$a_k^+ |\psi(n_k)\rangle = (n_k + 1)^{1/2} |\psi(n_k + 1)\rangle \quad (18)$$

De même pour l'émission, on introduit un opérateur d'annihilation a_k qui fait passer le système de l'état n_k à l'état $n_k - 1$. On a :

$$a_k |\psi(n_k)\rangle = (n_k)^{1/2} |\psi(n_k - 1)\rangle$$

L'élément de matrice pour une transition qui donne lieu à l'absorption optique est alors :

$$\langle \psi(n_k + 1) | a_k^+ | \psi(n_k) \rangle = (n_k + 1)^{1/2} \quad (19)$$

et pour l'émission :

$$\langle \psi(n_k - 1) | a_k | \psi(n_k) \rangle = (n_k)^{1/2} \quad (20)$$

La probabilité de transition est proportionnelle au carré de l'élément de matrice. On peut alors exprimer simplement le coefficient d'absorption.

Pour le processus d'addition de deux phonons on a :

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_+ &= A \left[(n_k + 1) (n_{-k} - 1) - n_k n_{-k} \right] \\ &= A \left[1 + n_k + n_{-k} \right] \end{aligned} \quad (21)$$

à n_k et n_{-k} correspondent respectivement les phonons de fréquences ν_1 et ν_2 .

Quand l'interaction de deux phonons représente le processus de création d'un phonon de vecteur d'onde k et d'annihilation d'un phonon de vecteur d'onde $-k$, on a :

$$\begin{aligned} \mathbb{H}_- &= A \left[n_{-k} (n_k + 1) - n_k (n_{-k} + 1) \right] \\ &= A (n_{-k} - n_k) \end{aligned} \quad (22)$$

La densité moyenne de phonons dans un état quantique défini par un vecteur d'onde k et une énergie $h\nu$ à l'équilibre thermique est donnée par la fonction de Planck

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (23)$$

On remplace dans les équations pour obtenir :

$$K_{\nu_1 + \nu_2} = A \left[1 + (e^{h\nu_1/kT} - 1)^{-1} + (e^{h\nu_2/kT} - 1)^{-1} \right] \quad (24)$$

$$K_{\nu_1 - \nu_2} = A \left[(e^{h\nu_2/kT} - 1)^{-1} - (e^{h\nu_1/kT} - 1)^{-1} \right] \quad (25).$$

DEUXIEME PARTIE
=====

POUVOIR REFLECTEUR DES CRISTAUX
=====

PROPRIETES OPTIQUES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN ET A BASSES TEMPERATURES

DE QUATORZE CRISTAUX IONIQUES PAR L'ANALYSE DE LEURS SPECTRES DE REFLEXION

Un très grand nombre de substances possèdent dans l'infrarouge ce qu'on appelle la reflexion selective : elles réfléchissent très fortement des rayons lumineux ayant des longueurs d'onde bien déterminées. Les rayons les plus fortement réfléchis sont également les plus absorbés quand la lumière est transmise mais la réciproque n'est pas nécessairement vraie.

L'absorption est souvent si grande près du centre de bande des rayons restants que les épaisseurs des échantillons étudiés doivent être de l'ordre de quelques microns pour donner des transmissions mesurables. Pour cette raison l'étude des rayons restants est souvent faite par réflexion. C'est l'objet de la deuxième partie où nous présentons l'étude du facteur de réflexion de quatorze cristaux ioniques entre 20 et 700 microns et à basses températures.

Nous sommes conduits à la détermination des propriétés optiques de ces cristaux : constantes optiques et diélectriques.

CHAPITRE I

=====

ANALYSES DES SPECTRES DE REFLEXION.

=====

Sans faire d'hypothèses sur la structure de la matière, la propagation d'une onde électromagnétique, de fréquence donnée, dans un milieu isotrope, est caractérisée par deux constantes : l'indice de réflexion n et l'indice d'absorption k . Ces constantes sont reliées à des grandeurs plus directement accessibles aux mesures comme le facteur de réflexion R^* et la transmission T^* (l'astérisque permet de distinguer les facteurs vrais des facteurs apparents R et T mesurés expérimentalement et qui font en particulier intervenir des interférences multiples.

Il existe diverses méthodes de mesures de constantes optiques : celles qui utilisent les spectres de transmission, surtout employées pour des corps relativement transparents et les mesures du facteur de réflexion qui s'avèrent le meilleur moyen d'étude des régions à forte absorption.

On sait que lorsqu'une onde électromagnétique est réfléchie par la surface d'un cristal, le facteur de réflexion R^* et le déphasage θ qui l'accompagne sont des quantités qui ne sont pas entièrement indépendantes. Il en est de même pour l'intensité transmise T par le cristal et le déphasage ψ introduit par la traversée de l'échantillon. Les relations qui existent entre R^* et θ d'une part et entre T et ψ d'autre part sont du type Kramers-Kronig. Elles conduisent à une détermination directe des constantes optiques d'un cristal à partir de la mesure expérimentale du facteur de réflexion R^* ou de l'intensité transmise T .

R^* et T étant définis en fonction de n et de k , leur combinaison conduit également à la détermination des constantes optiques.

Enfin la théorie de la dispersion classique, quand elle est applicable, fournit une excellente approximation.

Toutes les méthodes d'analyse présentées ici nécessitent l'emploi d'un calculateur électronique. En plus de la présentation des analyses mathématiques, nous discuterons dans ce chapitre, des limites d'application de chaque méthode et des améliorations que nous y avons apportées.

I-1- ANALYSE DE KRAMERS-KRONIG DU SPECTRE DE REFLEXION.

I-1-1- Les relations de Kramers-Kronig -

Dans un diélectrique, lorsque le champ électrique E varie rapidement dans le temps, les forces électriques qui en résultent sont pratiquement toujours petites. La relation entre l'induction électrique D et E peut être considérée comme linéaire. Elle peut s'écrire de la façon la plus générale

$$D(t) = E(t) + \int_0^{\infty} f(\tau) E(t - \tau) d\tau \quad (26)$$

où $f(\tau)$ est une fonction du temps et des propriétés de la matière.

$D(t)$ s'exprime ainsi en fonction de $E(t)$ pris à tout moment antérieur. En remplaçant $E(t)$ par son développement en série de Fourier, dont les termes dépendent du temps par le facteur $e^{-i\omega t}$, on pourra écrire

$$D = \epsilon(\omega) E \quad (27)$$

où ω est la fréquence, avec

$$\epsilon(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} f(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \quad (28)$$

La fonction $f(\tau)$ est finie pour toutes les valeurs de τ . Pour les diélectriques, $f(\tau)$ tend vers zéro quand τ tend vers l'infini. Ceci exprime simplement le fait que $D(t)$ n'est pas affecté par les valeurs prises par $E(t)$ dans des instants éloignés. Ainsi $f(\tau)$ n'est différent de zéro de façon appréciable que durant le processus d'établissement de la pola-

risation électrique, c'est-à-dire pendant le temps de relaxation.

Landau et Lifshitz ont montré qu'il était possible d'obtenir des relations très générales concernant $\epsilon(\omega)$ en utilisant la théorie des fonctions d'une variable complexe (21). Pour ce faire, on considère ω comme une variable complexe ($\omega = \omega' + i \omega''$) et les propriétés de la fonction $\epsilon(\omega)$ dans le demi plan supérieur contenant ω . $\epsilon(\omega)$ est une fonction régulière partout dans le demi plan supérieur et n'a pas de singularité sur l'axe réel ($\omega'' = 0$). Le fait que $\epsilon(\omega)$ soit une fonction régulière dans le demi plan supérieur est physiquement une conséquence du principe de causalité, c'est pourquoi l'intégration dans la relation (26) se fait pour des temps positifs.

On démontre le théorème suivant (22) : La fonction $\epsilon(\omega)$ ne prend pas de valeur réelle à n'importe quel point fini dans le demi plan supérieur sauf sur l'axe imaginaire où elle décroît de façon monotone de $\epsilon_0 > 1$ pour $\omega = i 0$ à 1 pour $\omega = i \infty$. Il en découle que la fonction $\epsilon(\omega)$ n'a pas de zéro dans le demi plan supérieur.

Considérons maintenant une valeur ω_0 de ω et intégrons l'expression $\frac{\epsilon - 1}{\omega - \omega_0}$ sur le contour c de la Figure 3, (on a $\omega = \frac{2 \pi \nu}{c}$).

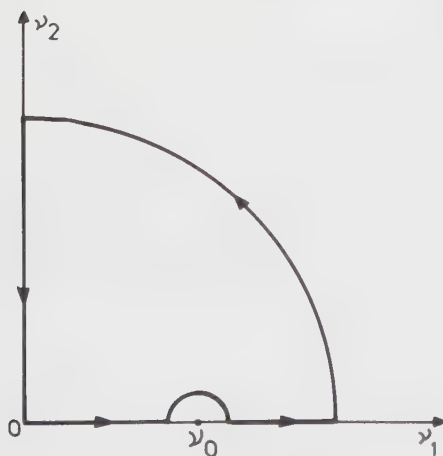


Figure 3 : Contour d'intégration.

$$(\nu = \nu_1 + i\nu_2)$$

La fonction $\frac{\epsilon - 1}{\omega - \omega_0}$ est analytique à l'intérieur du contour c. L'intégrale $\int_c \frac{\epsilon - 1}{\omega - \omega_0} d\omega$ sera donc nulle. L'intégrale le long du demi cercle à l'infini est également nulle. La contribution du petit demi-cercle de rayon ρ autour de ω_0 est $-i\pi [\epsilon(\omega_0) - 1]$. Nous obtenons alors (eq. 29) :

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} \left\{ \int_{-\infty}^{-\rho + \omega_0} \frac{\epsilon - 1}{\omega - \omega_0} d\omega + \int_{\rho + \omega_0}^{\infty} \frac{\epsilon - 1}{\omega - \omega_0} d\omega \right\} - i\pi(\epsilon(\omega_0) - 1) = 0$$

L'expression entre crochets est la partie principale de l'intégrale prise de $-\infty$ à $+\infty$ ce qui donne :

$$P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon - 1}{\omega - \omega_0} d\omega - i\pi(\epsilon(\omega_0) - 1) = 0 \quad (30)$$

Dans cette expression, ω prend uniquement des valeurs réelles. Remplaçons ω par ν et ω_0 par ν_0 . $\epsilon(\omega)$ étant dans la relation précédente une fonction d'une variable réelle nous pouvons l'utiliser sous sa forme habituelle : $\epsilon(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$.

En prenant les parties réelles et imaginaires on obtient :

$$\begin{aligned} \epsilon'(\nu_0) - 1 &= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon''(\nu)}{\nu - \nu_0} d\nu \\ \epsilon''(\nu_0) &= -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon'(\nu) - 1}{\nu - \nu_0} d\nu \end{aligned} \quad (31)$$

relations qui ont été proposées presque simultanément par Kramers (23) et Kronig (24) en Hollande vers 1927. $\epsilon'(\nu)$ et $\epsilon''(\nu)$ sont respectivement des fonctions paire et impaire. Les relations précédentes pourront s'écrire en posant $\epsilon'(\infty) = 1$:

$$\epsilon'(\nu_0) - \epsilon'_{\infty} = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\nu \epsilon''(\nu)}{\nu^2 - \nu_0^2} d\nu \quad (32)$$

$$\epsilon''(\nu_0) = -\frac{2\nu_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon'(\nu_0) - \epsilon'(\infty) d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2} \quad (33)$$

I-1-2- Application au calcul des constantes optiques -

Considérons une substance isotrope définie par une constante diélectrique complexe $\epsilon = \epsilon' - j \epsilon''$ et un indice de réfraction complexe $\bar{n} = n - i k$ où $\bar{n} = (\epsilon)^{1/2}$. Le pouvoir réflecteur r (sous un angle d'incidence nul) est donné par :

$$r = \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n} + 1} = |r| e^{i\theta} \quad (34)$$

(θ est l'avance de phase introduit par la réflexion), et le facteur de réflexion s'écrit $R^* = |r|^2$. Il n'y a pas de distinction à faire entre les deux états de polarisation de la radiation incidente.

n étant la racine carrée de ϵ , possède également ses propriétés exposées précédemment. Calculons $\text{Log } r / v^2 - v_0^2$ sur le contour indiqué par la Figure 3, soit

$$\int_c \frac{\text{Log } \frac{\bar{n} - 1}{\bar{n} + 1}}{v^2 - v_0^2} dv = \int_c \frac{S(v) dv}{v^2 - v_0^2}$$

$S(v)$ est analytique dans tout le contour (25) donc $\int_c \frac{S(v) dv}{v^2 - v_0^2} = 0$.

En opérant de façon similaire à celle du paragraphe précédent, on arrive à :

$$P \int_0^\infty \frac{S(v_1) dv_1}{v_1^2 - v_0^2} - \frac{i\pi}{2v_0} S(v_0) + \int_\infty^0 \frac{S(iv_2) d(iv_2)}{v_2^2 - v_0^2} = 0$$

Le long de l'axe imaginaire $r = |r| e^{i\pi}$ puisque $n(iv_2)$ est réel. Le résultat final s'écrit :

$$\theta(v_0) = \frac{-2v_0}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\text{Log } r(v)}{v^2 - v_0^2} dv \quad (35)$$

On voit que la différence de phase à la réflexion est directement liée au facteur de réflexion. Il y aura donc deux étapes dans le calcul des constantes optiques n et k à partir du spectre de réflexion $R^* = |r(v)|^2$:

- le calcul de $\theta(v)$;
- le calcul de n et k à partir de $|r|$ et θ .

1°) Calcul du déphasage θ .

On pose $\frac{1}{v^2 - v_0^2} = \frac{-\frac{1}{2}v_0}{v + v_0} + \frac{\frac{1}{2}v_0}{v - v_0}$. La relation (35) se transforme

en faisant une intégration par partie :

$$\theta(v_0) = -\frac{1}{\pi} \left[\text{Log } |r(v)| \text{Log } \left| \frac{v - v_0}{v + v_0} \right| \right]_0^\infty - \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{d \text{Log } |r(v)|}{dv} \text{Log } \left| \frac{v + v_0}{v - v_0} \right| dv$$

Le premier terme s'annule et on a

$$\theta(v_0) = -\frac{1}{\pi} \int_0^\infty \frac{d \text{Log } |r(v)|}{dv} \text{Log } \left| \frac{v + v_0}{v - v_0} \right| dv$$

Le facteur $\text{Log } \left| \frac{v + v_0}{v - v_0} \right|$ est la fonction de poids qui pondère l'intégrant

$$\frac{d \text{Log } |r(v)|}{dv}.$$

L'évaluation de $\theta(v_0)$ est faite par intégration numérique. La courbe $|r(v)|$ est extrapolée par une suite de N segments de droite dont on connaît les coordonnées des extrémités. L'intégrale, pour une valeur v_0 donnée, est la somme des produits de la pente de chaque segment de droite par l'intégrale de la fonction de poids, prise entre les limites des abscisses du segment en question. On supposera en première approximation que de part et d'autre des deux fréquences limites v_a et v_b on puisse assimiler la courbe $|r(v)|$ à des demi droites de pentes nulles dans les domaines (v_0, v_a) et (v_b, v_∞) . On discutera de cette approximation au paragraphe suivant. Le déphasage au point v_0 se réduira à :

$$\theta(v_0) = -\frac{1}{\pi} \int_{v_a}^b \frac{d \text{Log } |r(v)|}{dv} \text{Log } \left| \frac{v + v_0}{v - v_0} \right| dv$$

soit un segment PQ (Fig. 4) dont les coordonnées des extrémités sont :

$P \left \begin{array}{c} \frac{d \text{Log } r(v_i) }{dv} \\ \\ v_i \end{array} \right $	$Q \left \begin{array}{c} \frac{d \text{Log } r(v_{i+1}) }{dv} \\ \\ v_{i+1} \end{array} \right $
---	---

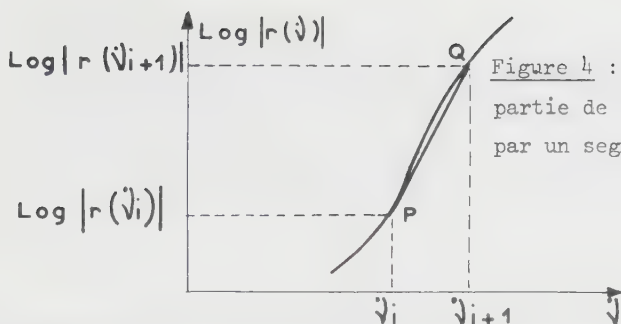


Figure 4 : Interpolation d'une partie de la courbe $\text{Log } |r(v)|$ par un segment de droite.

Calculons la contribution du segment PQ au déphasage au point v_o (choisissons v_o différent des extrémités du segment pour éviter la divergence du terme $\text{Log} \left| \frac{v + v_o}{v - v_o} \right|$). On obtiendra :

$$\begin{aligned} \theta(v_o)_{PQ} &= -\frac{1}{\pi} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \frac{d \text{Log} |r(v)|}{dv} \text{Log} \left| \frac{v + v_o}{v - v_o} \right| dv = \\ &= -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Log} |r(v_{i+1})| - \text{Log} |r(v_i)|}{v_{i+1} - v_i} \int_{v_i}^{v_{i+1}} \text{Log} \left| \frac{v + v_o}{v - v_o} \right| dv \end{aligned}$$

soit en posant
$$\alpha_i = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Log} |r(v_{i+1})| - \text{Log} |r(v_i)|}{v_{i+1} - v_i}$$

$$\begin{aligned} \theta(v_o)_{PQ} &= \frac{\alpha_i}{\pi} \left[(v_{i+1} + v_o) \text{Log} |v_{i+1} + v_o| - (v_{i+1} - v_o) \text{Log} |v_{i+1} - v_o| \right. \\ &\quad \left. - (v_i + v_o) \text{Log} |v_i + v_o| + (v_i - v_o) \text{Log} |v_i - v_o| \right] = \frac{\alpha_i}{\pi} \beta_i \end{aligned}$$

Chaque segment apportant sa contribution on aura :

$$\theta(v_o) = \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^N \alpha_i \beta_i.$$

Les points v_o devront être choisis quelconques mais différents des extrémités des segments de droite. En général on prendra entre 80 et 100 segments pour interpoler la courbe $r(v)$.

Nous illustrons ce calcul (Figure 5) dans le cas de CuBr à la température de l'hélium liquide en choisissant seulement 8 segments pour clarifier le dessin. La Figure 6 montre la contribution au déphasage de chacun de ces segments. Celle ci sera positive ou négative suivant le signe de la pente des segments. Le déphasage total est également indiqué.

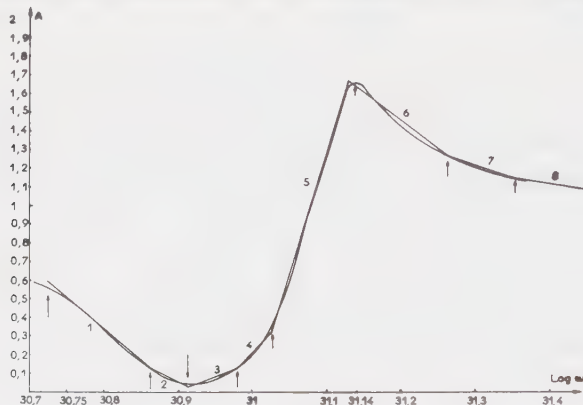


Figure 5 : Atténuation ($A = -\log \sqrt{R}$) de CuBr à la température de l'hélium liquide interpolée par huit segments de droite ou demi-droites.

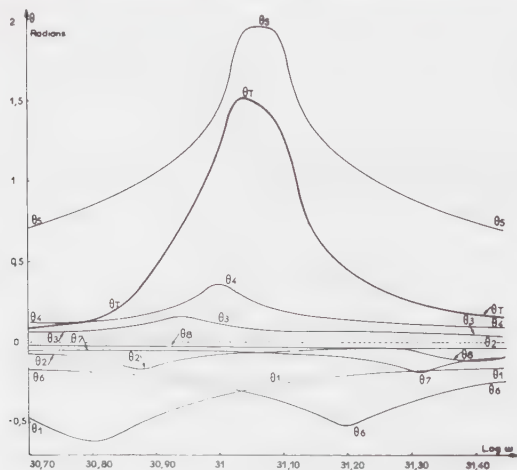


Figure 6 : Contribution au déphasage de chacun des segments de la Figure 5. Le déphasage total est en trait fort.

2°) Calcul des constantes optiques.

n et k sont directement reliés au facteur de réflexion R^* et au déphasage θ par les équations :

$$n = \frac{1 - R^*}{1 - 2 (R^*)^{1/2} \cos \theta + R^*} \quad (36)$$
$$k = \frac{2 R^* \sin \theta}{1 - 2 (R^*)^{1/2} \cos \theta + R^*}$$

Le calcul est alors immédiat.

I-1-3- Discussion -

L'utilisation de l'analyse de Kramers-Kronig nécessite certaines précautions. Le manque de précision aux extrémités du domaine d'intégration et dans le minimum de réflexion introduisent une certaine incertitude dans l'expression (35) qui donne $\theta(\nu_0)$. Nous analysons successivement les effets que peuvent avoir ces anomalies sur le calcul.

a) Influence du manque de données aux fréquences extrêmes.

Le pouvoir réflecteur d'un cristal est rarement déterminé dans toute l'étendue du spectre $(0, \infty)$ et un problème d'extrapolation se pose pour la résolution de l'équation (35). Nous l'avons hâtivement réglé dans le paragraphe précédent en considérant un cas simple. Aussi allons-nous justifier l'approximation utilisée et envisager d'autres procédés de correction.

Nous avons pu observer sur la Figure 6 la contribution apportée au déphasage total par chaque partie de la courbe. Nous y voyons l'importance qu'y jouent les segments extrêmes 1 et 8 : en ne tenant pas compte de l'une ou l'autre partie, on modifie très sensiblement le déphasage total obtenu. Celui-ci pourrait même prendre alors des valeurs négatives.

Ce problème a déjà fait l'objet de plusieurs études. Stern (26) propose d'extrapoler la courbe $R^*(\nu)$ par la fonction $R^*(\nu) = A e^{a\nu}$ ou

encore $R^*(\nu) = B \nu^x$. Ce procédé est surtout applicable dans le cas de transitions électroniques interbande. Roessler (27) calcule la contribution au déphasage des parties de la courbe $R(\nu)$ comprises entre 0 et ν_a et de ν_b à ∞ par

$$\begin{aligned}\theta_A(\nu_0) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Log} \left| \frac{\nu_0 + \nu_a}{\nu_0 - \nu_a} \right| \operatorname{Log} R(\xi) \\ \theta_B(\nu_0) &= -\frac{1}{\pi} \operatorname{Log} \left| \frac{\nu_0 + \nu_b}{\nu_0 - \nu_b} \right| \operatorname{Log} R(\eta)\end{aligned}\quad (37)$$

où ξ et η sont des valeurs quelconques de ω dans les intervalles $(0, \nu_a)$ et (ν_b, ∞) . Si ξ et η ne dépendent pas de ω_0 , les coefficients $\operatorname{Log} R(\xi)$ et $\operatorname{Log} R(\eta)$ sont déterminés facilement en admettant que le déphasage est nul de part et d'autre de la bande d'absorption.

Citons également le travail d'Anderman (28) qui calcule $R(\omega)$ à partir des formules approchées de la dispersion valables dans ce domaine.

Nous avons employé les procédés correctifs suivants :

1°) L'intégration (35) est immédiate entre 0 et ν_a si l'on suppose que $R(\nu)$ y est constant et égal à $R(\nu_a)$. De même en ce qui concerne l'intervalle de ν_b à l'infini dans lequel on pose $R(\nu) = R(\nu_b)$. Ceci n'est applicable toutefois que si le spectre de réflexion déterminé par l'expérience est connu dans un domaine de fréquences assez étendu pour qu'on puisse observer les paliers de part et d'autre de la courbe. C'est le cas de presque tous les cristaux étudiés, dont le facteur de réflexion a pu être défini entre 10 μ et 500 μ .

2°) Quelquefois la précision des mesures n'est pas assez bonne pour déterminer valablement le pouvoir réflecteur du côté haute fréquence. Nous extrapolons alors les résultats expérimentaux par une courbe théorique calculée par les formules de la dispersion classique de Lorentz.

3°) Il peut arriver que le déphasage θ calculé devienne négatif dans certaines régions de longueurs d'onde ce qui est absurde car

$\operatorname{tg} \theta = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1} > 0$. On peut relever la courbe jusqu'à ce que la valeur maximum du déphasage négatif devienne nulle : les autres points de la courbe étant relevés en conséquence.

b) Influence de la précision sur le minimum de réflexion.

Dans la région du minimum, la précision devient médiocre pour les valeurs les plus faibles de R^* . Il est souvent difficile d'estimer la valeur de ce minimum. C'est le cas du bromure de potassium que nous allons prendre comme exemple.

Son facteur de réflexion présente une valeur minimum vers 50μ (200 cm^{-1}) qui ne peut être évaluée avec précision entre 0,5 et 2 %. De telle sorte que le terme $1/R$ de l'équation (35) peut prendre des valeurs comprises entre 50 et 200. Le déphasage θ va donc être fortement affecté ainsi que les courbes de dispersion de n et de k . La Figure 7 donne par exemple quatre courbes de $\theta(\nu)$ pour des valeurs de $R_{\min}^*$ égales respectivement à 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-2} et $2 \cdot 10^{-2}$. Les deux premières valeurs sont inacceptables car elles fournissent des maximums de θ supérieurs à π radian, ce qui est contraire au sens physique. En appliquant les relations (35) et (36), nous obtenons quatre courbes donnant l'indice de réfraction n et quatre autres donnant l'indice d'absorption k . Nous notons que pour $R_{\min}^* = 10^{-5}$ et 10^{-4} , $\theta(\nu)$ excède par deux fois la valeur π . Cela entraîne les deux maximums secondaires sur la courbe de dispersion de l'indice de réfraction.

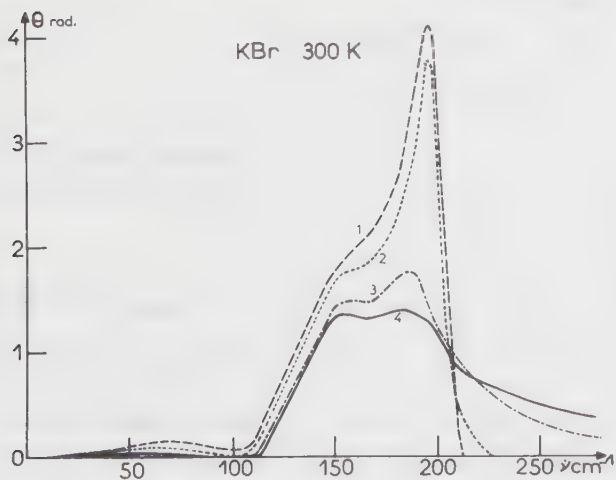


Figure 7 : Déphasage θ
à la réflexion de KBr
pour quatre valeurs
de $R_{\min}^*$:
 $R_{\min}^* = 0,00001$
(courbe n° 1),
 $R_{\min}^* = 0,0001$
(courbe n° 2),
 $R_{\min}^* = 0,01$
(courbe n° 3),
 $R_{\min}^* = 0,02$
(courbe n° 4).

En effet l'expression $\frac{dn}{n} = \frac{-2 \sqrt{R^*} \sin \theta \theta d\theta}{1 + 2 R^* - 2 \sqrt{R^*} \cos \theta \theta}$ obtenue en différenciant (36) s'annule chaque fois que θ prend la valeur π .

Les courbes 3 et 4 (Fig. 8) qui donnent l'indice de réfraction correspondant à $R_{\min} = 10^{-2}$ et $2 \cdot 10^{-2}$ respectivement sont très ressemblantes sur tout le spectre, sauf au voisinage de la fréquence fondamentale. Il en est de même pour la courbe $k(\nu)$. L'analyse de Kramers-Kronig ne sera valable que si cette anomalie est corrigée (Fig. 9). Nous avons envisagé deux procédés.

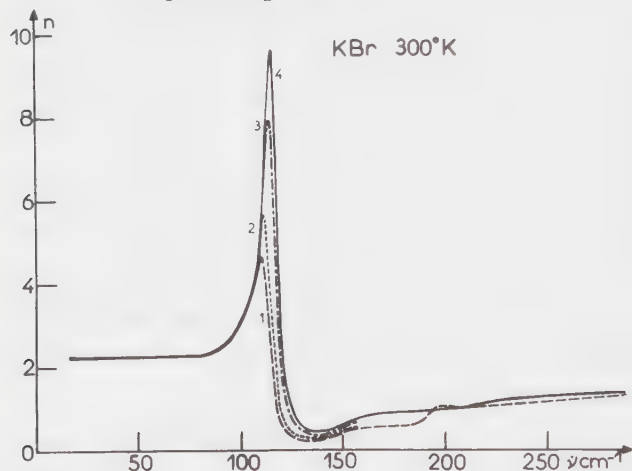


Figure 8 : Indice de réfraction n de KBr pour quatre valeurs de $R_{\min}^*$:

- n° 1 ($R_{\min}^* = 0,00001$)
- n° 2 ($R_{\min}^* = 0,0001$)
- n° 3 ($R_{\min}^* = 0,01$)
- n° 4 ($R_{\min}^* = 0,02$).

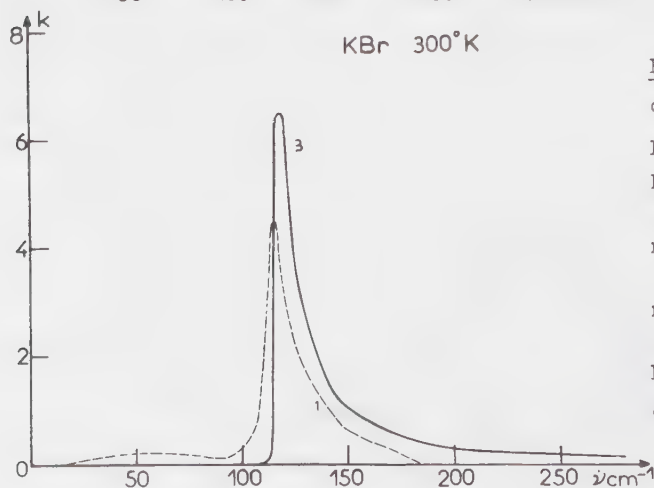


Figure 9 : Indice d'absorption k de KBr pour deux valeurs de $R_{\min}^*$:

- n° 1 ($R_{\min}^* = 0,00001$)
- n° 3 ($R_{\min}^* = 0,01$).

Nous retiendrons la courbe n° 3.

1°) Au moyen d'une donnée supplémentaire. Le spectre de transmission par exemple peut nous donner des renseignements précis sur le maximum de k . On ajustera $R_{\min}$ pour retrouver cette valeur de k .

2°) En extrapolant la courbe R^* par une courbe théorique de dispersion. Lorsque le corps étudié peut être défini par une théorie classique de dispersion on peut dans la région du minimum remplacer la courbe expérimentale par celle construite à l'aide des paramètres de dispersion.

I-2- CALCUL DES CONSTANTES OPTIQUES A PARTIR DES DONNEES DE TRANSMISSION ET DE REFLEXION.

Lorsque la transmission apparente T et le pouvoir réflecteur apparent R d'une lame sont déterminés expérimentalement, il est possible en combinant les deux données de calculer ses constantes optiques n et k . Le pouvoir réflecteur apparent d'une lame d'épaisseur d est défini, pour une longueur d'onde considérée, par la relation

$$R = R^* \frac{(1 - T^*)^2 + 4 T^* \sin^2 \varphi}{(1 - T^* R^*)^2 + 4 T^* R^* \sin^2 (\varphi + \psi)} \quad (38)$$

où $\varphi = \frac{2 \pi n d}{\lambda}$ et ψ tel que $\operatorname{tg} \psi = \frac{2 k}{n^2 + k^2 - 1}$.

La transmission apparente est donnée par :

$$T = \frac{(1 - R^*)^2 (1 + \frac{k^2}{n^2}) T^*}{(1 - R^* T^*)^2 + 4 R^* T^* \sin^2 (\varphi + \psi)} \quad (39)$$

Nous sommes amenés pour chaque longueur d'onde à la résolution d'un système de deux équations à deux inconnues :

$$F(R, n, k) = 0$$

$$G(T, n, k) = 0.$$

Le calcul se fait sur ordinateur. Des valeurs approximatives données à n et k déterminent certaines valeurs de F et G . Par les points correspondant au système $F - n - k$ et $G - n - k$, on construit des plans tangents. Le point commun à ceux-ci dans le plan $F = G = 0$ donne deux nouvelles valeurs de n et de k qu'on prend en seconde approximation. On répète le processus jusqu'à ce que le système d'équations soit satisfait

dans une limite donnée. En fait pour un même couple de données R, T, on peut obtenir jusqu'à quatre possibilités de couples n, k dont certaines ne sont pas acceptables du point de vue physique. La méthode est également très sensible aux erreurs expérimentales. Elle donne toutefois d'excellents résultats quand on dispose de données expérimentales faites dans des conditions particulières. C'est ainsi que certaines fois les calculs seront assez simples pour être faits sans l'aide de l'ordinateur. Nous allons examiner plusieurs cas déjà rencontrés.

a) Lorsqu'on a R et T avec les conditions suivantes :

- les interférences ne sont pas apparentes,
- R et k sont constants dans l'intervalle $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda$ est la résolution du spectromètre dans le domaine étudié)
- $k \ll 1$.

La transmission apparente peut alors s'écrire :

$$T = \frac{T^* (1 - R^*)^2}{1 - T^{*2} R^{*2}} \quad (40)$$

L'intensité réfléchie devient :

$$R = R^* \left[1 + \frac{T^{*2} (1 - R^*)^2}{1 - R^{*2} T^{*2}} \right] \quad (41)$$

On peut déterminer T^* et R^* à partir de T et R par la lecture directe d'abaques. En effet, fixons nous une valeur de T^* et faisons varier R^* . A chaque valeur nouvelle de R^* les équations (40) et (41) permettent d'obtenir des valeurs correspondantes de R et T. On peut donc construire ainsi (Figure 10) un certain nombre de courbes T^* et R^* en faisant varier T^* à son tour. A tout couple de valeurs T, R obtenu par l'expérience, pour une longueur d'onde donnée, correspond l'intersection de deux courbes T^* et R^* que l'on peut déterminer par la lecture des abaques. On obtient le coefficient d'absorption K par la relation de Beer $T^* = e^{-Kd}$ et ensuite l'indice d'absorption k par $K = \frac{4 \pi k}{\lambda}$. Le pouvoir réflecteur R^* permet enfin de déterminer n.

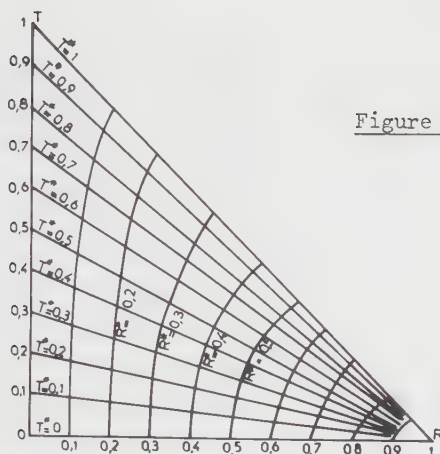


Figure 10 : Abaques permettant d'obtenir les indices de réfraction n et d'absorption k d'une substance à partir des intensités transmise et réfléchie par une lame.

b) On connaît R^* et T avec les conditions suivantes :

- les interférences ne sont pas apparentes
- R^* et k sont constants dans l'intervalle $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda$ est la résolution du spectromètre dans le domaine étudié)
- $k \ll 1$.

La transmission vraie T^* s'exprime en fonction de R^* et T par la relation (40). On pourra utiliser les abaques présentées dans le paragraphe précédent (a).

c) On connaît le pouvoir réflecteur vrai R^* et la transmission apparente T :

Ils sont définis en fonction de n et de k par les équations (39) et (42)

$$R^* = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (42)$$

Nous avons traité le problème à l'aide de l'ordinateur. Nous calculons n et k de la manière suivante :

Supposons que le spectre de transmission soit connu entre deux longueurs d'onde limites λ_a et λ_b . En général si λ_a est assez loin du minimum de transmission on peut y supposer sans erreur appréciable $k = 0$. On donne à n et à k pour une longueur d'onde donnée λ_1 des valeurs arbitraires $n(\lambda_1)_0$ et $k(\lambda_1)_0$. On choisira $\lambda_1 = \lambda_a$ et on posera

$k(\lambda_1)_0 = 0$. On pourra alors déterminer $n(\lambda_1)_0$ par les relations (39) et (42). En reportant ces valeurs des constantes optiques dans les expressions donnant T et R^* on obtient $T(\lambda_1)_0$ et $R^*(\lambda_1)_0$ que l'on compare aux valeurs expérimentales $T(\lambda_1)$ et $R^*(\lambda_1)$. On corrige $n(\lambda_1)_0$ et $k(\lambda_1)_0$ qui prennent diverses valeurs $n(\lambda_1)_1, n(\lambda_1)_2 \dots n(\lambda_1)_m$ et $k(\lambda_1)_1, k(\lambda_1)_2 \dots k(\lambda_1)_m$ jusqu'à ce que $T(\lambda_1)_m$ et $R^*(\lambda_1)_m$ coïncident avec $T(\lambda_1)$ et $R^*(\lambda_1)$ dans une limite de précision donnée. Cette méthode d'affinement a déjà été employée dans l'analyse de Lorentz et elle est décrite au paragraphe suivant (I-3-1). Après avoir déterminé n et k au point λ_1 on choisit de les calculer au point λ_2 très voisin de λ_1 de telle sorte qu'on pourra en première approximation poser comme valeurs initiales $n(\lambda_2)_0 = n(\lambda_1)_m$ et $k(\lambda_2)_0 = k(\lambda_1)_m$. On recommence l'opération précédente pour obtenir les vraies valeurs $n(\lambda_2)$ et $k(\lambda_2)$.

Les erreurs commises sur la détermination de n et k viennent uniquement des imprécisions sur les mesures expérimentales T et R^* . Il y a une difficulté sur laquelle nous avons porté notre attention. Pour un couple de valeurs R^* et T on peut obtenir deux solutions de n et k . Nous avons illustré cette possibilité en traçant pour un rapport $\lambda/d = 0,05$ les courbes donnant R^* et T en fonction de n et k (Fig. 11).

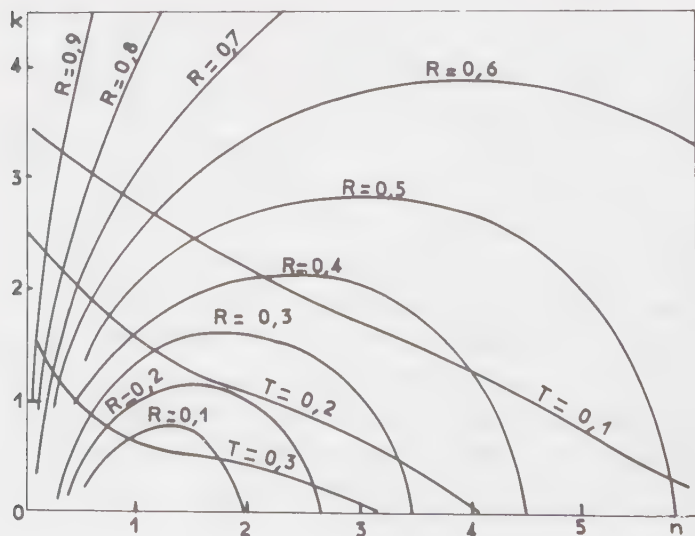


Figure 11 :

Abaque montrant la possibilité d'obtenir deux couples de valeurs n et k à partir d'un couple de données T et R^* .

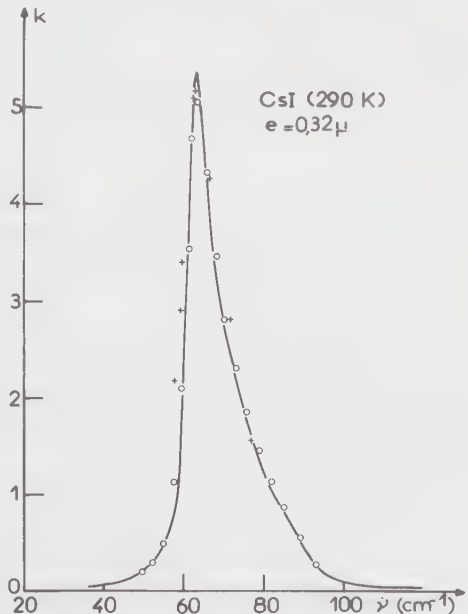
C'est ainsi par exemple que pour des valeurs de $R^* = 0,4$ et $T = 0,1$ on trouve ($n = 2,1$; $k = 2,1$) et ($n = 4,05$; $k = 1,2$). On garde la seule solution acceptable du point de vue physique.

On pourra donc rencontrer des difficultés lorsque, par exemple pour une longueur d'onde donnée λ_j , les courbes R^* et T sont tangentes. Nous suggérons de vérifier la validité des résultats en recalculant n et k en prenant cette fois $\lambda_1 = \lambda_b$ et en allant vers λ_a . Si les résultats ne concordent pas, c'est qu'il y a eu divergence.

Application au calcul de l'indice d'absorption de l'iodure de césium.

Nous connaissons la transmission apparente T d'une lame d'iodure de césium de 0,32 micron d'épaisseur ainsi que le spectre du pouvoir réflecteur. En appliquant le processus exposé précédemment on a déterminé l'indice d'absorption k entre 130 et 180 μ . Nous avons comparé les résultats à ceux obtenus par l'analyse de Lorentz du spectre de réflexion. L'accord est très bon comme le montre la Figure 12.

Figure 12 : Détermination de l'indice d'absorption k de l'iodure de césium à partir de trois méthodes différentes en trait fin : analyse de Lorentz ; les ronds : analyse de Kramers-Kronig de la transmission ; les croix : combinaison des données de transmission et de réflexion.



d) On connaît le pouvoir réflecteur vrai R^* et la transmission apparente d'un film mince :

Les cristaux opaques sont étudiés sous forme de films minces évaporés sur un support transparent d'épaisseur très faible. Dans ce cas la transmission apparente de l'ensemble peut se mettre sous une forme simplifiée (29) :

$$T = \frac{4}{(2 + 2 n k M)^2 + [(n^2 - k^2 - 1) M - (n'^2 - 1) M']^2} \quad (43)$$

avec $M = 2 \pi d / \lambda$; $M' = 2 \pi d' / \lambda$, où d est l'épaisseur de la couche, d' celle du support, n et n' leur indice de réfraction respectif. On voit dans la formule (43) que l'influence du support est du second ordre. Lorsque M et M' sont petits devant l'unité on peut développer suivant les puissances croissantes de M en se bornant aux termes du deuxième degré. On obtient l'expression

$$T = \frac{4}{4 + 8 n k M + [(n^2 + k^2)^2 + 2 (k^2 - n^2) + 1] M^2} \quad (44)$$

On pose $A = \frac{1 + R}{1 - R}$; on en déduit que n est une des racines de l'équation

$$\begin{aligned} [(1 - A^2)^2 M^2 + 4] M^2 n^4 - 8 A M^2 n^3 + 2 [2 + (1 - A^2) (\frac{1}{T} - 1)] M^2 n^2 + \\ + (\frac{1}{T} - 1)^2 = 0 \end{aligned} \quad (45)$$

On prendra la seule valeur de n physiquement acceptable et on calculera k à partir de l'expression de R^* (42).

Application au calcul de l'indice d'absorption de KBr.

Nous illustrons la méthode en prenant comme exemple la transmission d'une lame mince de KBr d'épaisseur 4,7 microns déposé par évaporation sur un film de mylar d'épaisseur 4 microns (Fig. 13). L'indice d'absorption k est calculé comme nous venons de l'exposer . Nous voyons que les résultats s'accordent avec ceux de l'analyse de Lorentz (Fig. 14), excepté toutefois dans le voisinage immédiat du maximum. La différence observée peut provenir de l'imprécision sur la mesure de l'épaisseur du film de KBr; d'une erreur très minime soit-elle sur l'intensité du pouvoir réflecteur qui peut entraîner une erreur assez sensible sur la valeur

du maximum de k ; du fait que dans l'analyse de Lorentz il s'agit d'un monocristal alors qu'ici on a utilisé un film évaporé.

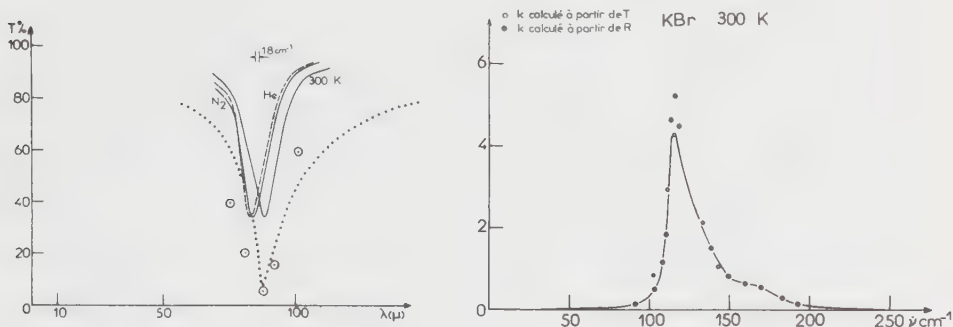


Figure 13 : Transmission de deux films de bromure de potassium déposés par évaporation, l'un sur un film de mylar d'épaisseur 4 microns (courbe déterminée par les points), l'autre sur une lame de quartz d'épaisseur 2 mm (trait plein et pointillés). Les cercles donnent la vraie transmission $T^* = e^{-Kd}$ calculée à partir de la Figure 14 (courbe en trait plein).

Figure 14 : Les mesures de transmission permettent de préciser les valeurs de k obtenues par l'analyse de Lorentz.

I-3- ANALYSE DE LORENTZ.

Sellmeier (30) fut le premier à introduire l'hypothèse de vibrations dans les atomes, celles-ci étant dues aux ondes lumineuses et les atomes ayant leurs fréquences propres de vibrations ν_i . Cette hypothèse le conduisait à la relation suivante :

$$n^2(\nu) - 1 = \sum \frac{D_i \nu_i}{\nu_i^2 - \nu^2} \quad (46)$$

où D_i est une constante relative au i ème vibreur. Cette expression est valable uniquement lorsqu'on se place loin des régions de

résonnance (+).

Il s'agissait d'établir des formules complémentaires qui soient également valables dans les domaines de résonnance. Helmholtz (31) par une théorie mécanique, Ketteler (32) à partir de la théorie électromagnétique et toujours à la même époque Drude (33) et Lorentz (34) arrivaient à des résultats équivalents qui constituent ce qu'il est convenu d'appeler la théorie classique de la dispersion. Les relations établies entre la réfraction et l'absorption prennent en considération la structure discontinue de la matière. Toutes les formules établies s'appuient sur une théorie atomique des propriétés optiques. On associe aux modes de vibrations transversaux optiques du centre de la zone de Brillouin des oscillateurs dont on admet les vibrations quasi élastiques et amorties par des forces proportionnelles à la vitesse. On est conduit aux relations suivantes :

$$\epsilon' = n^2 - k^2 = \epsilon_{RV} + \sum_{J=1}^N 4 \pi \rho_J \frac{1 - \Omega_J^2}{(1 - \Omega_J^2)^2 + \delta_J^2 \Omega_J^2} , \quad (47)$$

$$\epsilon'' = 2 n k = \sum_{J=1}^N 4 \pi \rho_J \frac{\delta_J \Omega_J}{(1 - \Omega_J^2)^2 + \delta_J^2 \Omega_J^2} \quad (48)$$

ϵ_{RV} est la constante diélectrique dans le visible et représente la contribution à la polarisation des oscillateurs de fréquences élevées.

ν_J est la fréquence propre du Jème résonnateur. δ_J est l'amortissement indépendant de la fréquence et ρ_J la force de résonnance du jème oscillateur. N est le nombre de résonnateurs considérés pour définir le matériau étudié.

Le principe de l'analyse de Lorentz est de déterminer et d'ajuster les paramètres ϵ_{RV} , ρ_J , ν_J , δ_J de manière à faire coïncider le facteur de réflexion calculé par (47), (48) et (42) aux valeurs expérimentales.

(+) Pour l'orthographe contestée de résonnance, nous nous en tenons aux premiers mémoires français (C.R.A.S.), au Littré et au Robert.

1-3-1- Détermination des paramètres de Lorentz -

La recherche des paramètres se fait en deux temps. On détermine d'abord des valeurs approchées qui sont ensuite précisées par une méthode d'affinement. Les calculs se font à l'aide de l'ordinateur.

a) Valeur approchée des paramètres.

On peut déduire approximativement ϵ_{RV} par la relation $R_{RV} = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_{RV}} - 1}{\sqrt{\epsilon_{RV}} + 1} \right)^2$ où R_{RV} est le facteur de réflexion du côté des hautes fréquences.

La constante diélectrique statique est définie de la même manière par $R_{RO} = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_{RO}} - 1}{\sqrt{\epsilon_{RO}} + 1} \right)^2$ où R_{RO} est le facteur de réflexion du côté des basses fréquences.

Lorsque ν tend vers zéro ($\epsilon' \rightarrow \epsilon_{RO}$), la relation (47) devient

$$\epsilon_0 = \epsilon_R + \sum_{J=1}^N 4\pi \rho_J \quad (49)$$

On pourra donc déterminer directement ρ à partir de $\epsilon_{RO} - \epsilon_{RV}$. On remarque que ρ conditionne la largeur de la bande de réflexion. La fréquence ν_1 (+) est voisine de la fréquence du point d'inflexion de la courbe $R(\nu)$ du côté des basses fréquences. Le choix initial se fait à l'aide de la relation approximative suivante (35) :

$$R_{Max} = 1 - \frac{\delta_J}{\pi \rho_J}$$

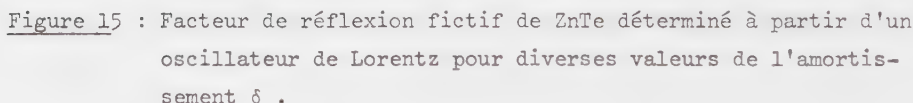
On remarquera que δ conditionne la hauteur de la bande d'absorption. Nous illustrons ce phénomène dans le cas du tellurure de zinc dont les paramètres sont les suivants : $\nu = 177 \text{ cm}^{-1}$; $\rho = 0,164$; $\epsilon_{RV} = 8,3$ et pour qui on a calculé le facteur de réflexion en donnant à δ diverses valeurs (Fig. 15).

Les formules de dispersion conduisent à une relation simple entre la valeur du coefficient d'amortissement et celle du facteur de réflexion pour $\nu = \nu_1$. En posant $A = \frac{1 + R(\nu_1)}{1 - R(\nu_1)}$, on trouve

(+) Pour les substances dont le facteur de réflexion est défini par une seule résonance.

Comme $R(v_1)$ est assez important au voisinage de v_1 , on pourra admettre $A^2(v_1) \gg 1$ et de ce fait la formule précédente se réduit à :

$$\delta \neq \frac{\epsilon_{RO} - \epsilon_{RV}}{2A^2}$$



Haas et Ketelaar (36) avaient déjà remarqué que la hauteur de la bande de réflexion dans les cristaux ioniques était essentiellement déterminée par la valeur de δ .

Remarquons que si l'analyse de Kramers-Kronig a été effectuée au préalable, on peut utiliser ses résultats pour la détermination des paramètres de dispersion. Considérons pour cela la variation avec la fréquence de la partie imaginaire de la constante diélectrique. ν_I est

la fréquence du jème maximum de $\epsilon''(\nu)$. L'amortissement $\delta_J = \frac{\Delta \nu_J}{\nu_J}$ où

$\Delta \nu_J$ est la largeur à mi hauteur et la force de l'oscillateur est $\rho_J = \epsilon''(\nu_J) \frac{\Delta \nu_J}{\nu_J}$. En réalité c'est la fonction $\epsilon''(\nu)$ ν qu'il faudrait normalement considérer mais les résultats donnés par la courbe $\epsilon''(\nu)$ restent dans les limites de la précision expérimentale.

b) Affinement des paramètres.

Désignons par ϵ'_{RV} , $\hat{\nu}$, δ' et ρ' les quatre valeurs approchées des paramètres de dispersion. Elles peuvent être sensiblement différentes des valeurs vraies ϵ_{RV} , ν , δ et ρ caractérisant l'oscillateur. Nous employons une méthode d'affinement dite de Newton pour approcher les vrais paramètres (37).

Considérons la courbe expérimentale $R^*(\nu)$ et choisissons sur celle-ci N points répartis de façon très régulière. Pour une fréquence donnée ν_i faisons la différence $\chi(i) = R(\nu_i, \epsilon'_{RV}, \hat{\nu}, \delta', \rho') - R^*(\nu_i)$.

La quantité $\Omega = \sum_{i=1}^N \chi(i)^2 = \left[\sum_{i=1}^N R(\nu_i, \epsilon'_{RV}, \hat{\nu}, \delta', \rho') - R^*(\nu_i) \right]^2$

sera d'autant plus petite que les quatre valeurs ϵ'_{RV} , $\hat{\nu}$, δ' , ρ' seront plus près des valeurs vraies. Ω serait nul si la courbe théorique de dispersion et les données expérimentales coïncidaient exactement.

On fait varier respectivement $\hat{\nu}$, ϵ'_{RV} , ρ' , δ' autour de leurs positions moyennes. On gardera les valeurs $\ddot{\nu}$, ϵ''_{RV} , ρ'' , δ'' qui rendent $\Omega < \epsilon$, valeur petite qu'on se détermine. On choisit ϵ en fonction du nombre de points choisis.

L'approche des paramètres vrais se fait de la façon suivante : Soit un système de n équations à n inconnues,

$$f_1(x_1, x_2, x_3 \dots x_n) = 0$$

$$f_2(x_1, x_2, x_3 \dots x_n) = 0$$

$$\dots\dots\dots$$

$$f_n(x_1, x_2, x_3 \dots x_n) = 0.$$

Soient n valeurs x_1^0 , x_2^0 , $x_3^0 \dots x_n^0$ supposées proches de la solution x_1^* , x_2^* , $x_3^* \dots x_n^*$.

On a

$$\begin{aligned}x_1^* &= x_1^o + h_1 \\x_2^* &= x_2^o + h_2 \\&\dots\dots\dots \\x_n^* &= x_n^o + h_n\end{aligned}$$

Les inconnues sont $h_1, h_2, \dots h_n$. On remplace chaque fonction par son développement de Taylor limité au premier ordre par rapport aux quatre variables.

$$\begin{aligned}f_J (x_1^o + h_1, x_2^o + h_2, \dots x_n^o + h_n) &= 0 \\f_J (x_1^o, x_2^o, \dots x_n^o) + \sum_{k=1}^n \frac{\partial f_J}{\partial x_k} (x_1^o, x_2^o, \dots x_n^o) h_k &= 0\end{aligned}$$

qu'on peut écrire sous la forme matricielle $[h] \left[\frac{\partial f_J}{\partial x_k} \right] + [f_J^o] = 0$

$$\text{où } \left[\frac{\partial f_J}{\partial x_k} \right] = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} (x_1^o, x_2^o, \dots x_n^o) & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}$$

La méthode de linéarisation (38) conduit aux formules

$$[x^{(1)}] = [x^{(0)}] + h = [x^{(0)}] - \left[\frac{\partial f_J^{(0)}}{\partial x_k} \right]^{-1} [f_J^{(0)}]$$

Si $f_J (x_1^1, x_2^1, x_3 \dots x_n)$ sont trop éloignés de zero, on recommence en calculant

$$[x^{(2)}] = [x^{(1)}] - \left[\frac{\partial f_J^{(1)}}{\partial x_k} \right]^{-1} [f_J^{(1)}]$$

et ainsi de suite, k fois jusqu'à ce que $f_J (x_1^k, x_2^k, x_3^k, x_n^k)$ soient pratiquement nuls.

I-3-2- Discussion -

En règle générale, parmi presque tous les cristaux que nous

avons étudiés, l'oscillateur correspondant au mode fondamental ne suffit pas pour décrire les phénomènes. L'anharmonicité des vibrations introduit des couplages entre les modes et cela se traduit très souvent par l'apparition de structures sur les spectres de réflexion. Comme nous le verrons, elles correspondent aux fréquences pour lesquelles les courbes de densité d'état à plusieurs phonons ont des maximums.

Pour en tenir compte, il faudra ajouter des oscillateurs secondaires dans l'équation (47). Ces pseudo résonnateurs permettent de retrouver le facteur de réflexion expérimental de façon très correcte comme l'ont déjà montré Spitzer et Kleinmann (39), Barker (40) et d'autres.

En toute logique il faudrait pouvoir tenir compte de tous les phénomènes du deuxième ordre mais ils sont souvent trop faibles devant l'absorption fondamentale pour se manifester nettement sur le facteur de réflexion. Celui-ci peut être légèrement perturbé mais pas de façon assez sensible pour que nous puissions en tenir compte. C'est ainsi que dans l'étude qui va suivre, nous ne considérerons jamais plus d'un oscillateur secondaire : le facteur de réflexion calculé dans ce cas et la courbe expérimentale se confondant dans les limites d'erreur permises.

CHAPITRE II

=====

R E S U L T A T S

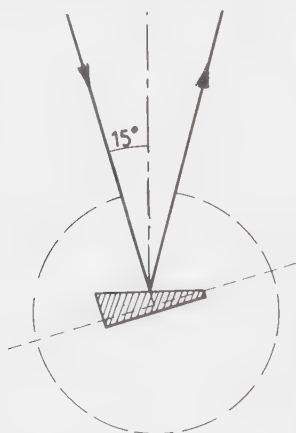
=====

II-1- CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Les spectres par réflexion ont été obtenus sur un spectromètre spécialement construit au laboratoire pour mesurer le pouvoir réflecteur des cristaux à basses températures. Cet appareil a déjà été décrit en détail par ailleurs (3, p. 642). Nous examinerons uniquement les conditions expérimentales concernant les échantillons étudiés et l'obtention de leur pouvoir réflecteur vrai.

L'angle moyen de la lumière incidente avec la normale à la surface de la lame est inférieur à 15° ce qui permet de négliger les effets de polarisation à la réflexion : une vérification quantitative est faite un peu plus loin.

L'échantillon est taillé en forme de coin d'angle au sommet $\alpha = 15^\circ$ pour éviter les interférences (Fig. 16). Seule la lumière réfléchie sur la première face arrive sur le récepteur. On obtient le fac-



teur de réflexion vrai R^* en divisant pour une même longueur d'onde la valeur de l'intensité lumineuse que réfléchit le cristal par celle réfléchie par un miroir aluminé (on supposera que le pouvoir réflecteur du miroir est de 100 %).

Figure 16 : Le cristal étudié est taillé en forme de prisme pour donner directement le facteur de réflexion vrai R^* .

Le cristal est placé sur un support en cuivre lui-même refroidi à l'azote, à l'hydrogène ou à l'hélium liquides. La température est mesurée avec un bolomètre au carbone logé dans une cavité creusée dans le matériau étudié ou dans son support en quartz. Suivant les liquides cryogéniques utilisés la température de l'échantillon prendra les valeurs suivantes :

Azote liquide	:	Température de l'échantillon = 80 K
Hydrogène liquide	:	T = 25 K
Hélium liquide	:	T = 18 K.

La température ordinaire est prise égale à 290 K.

Le choix du quartz comme support est dû à sa grande conductibilité thermique.

Examinons maintenant l'importance des effets de polarisation. Quand l'angle d'incidence n'est pas nul, nous savons par les formules de Fresnel que la composante p avec le vecteur champ électrique $\vec{E}$ dans le plan d'incidence n'est pas aussi bien réfléchi que la composante s . Cependant l'effet est faible : dans le chlorure de sodium par exemple, Yoshinaga voit très peu de différence pour un angle d'incidence $i = 12^\circ$ (41). Dans le cas de KBr, pour $i = 15^\circ$, il semble que la composante p soit la plus fortement réfléchie. C'est un résultat expérimental assez surprenant auquel nous n'attacherons que peu de crédit, d'autant plus que ceci est en contradiction avec les formules de Fresnel que nous avons utilisées pour obtenir la Figure 17, avec $i = 15^\circ$ et les valeurs de n et de k données par l'analyse de Kramers-Kronig.

$$R_s = \frac{(a - \cos i)^2 + b^2}{(a + \cos i)^2 + b^2} \quad R_p = \frac{R_s [(a - \sin i \operatorname{tg} i)^2 + b^2]}{(a + \sin i \operatorname{tg} i)^2 + b^2} \quad (51)$$

$$\text{avec } 2a^2 = [(\epsilon' - \sin^2 i)^2 + \epsilon''^2]^{1/2} + (\epsilon' - \sin^2 i)$$

$$2b^2 = [(\epsilon' - \sin^2 i)^2 + \epsilon''^2]^{1/2} - (\epsilon' - \sin^2 i)$$

$$\text{et } \epsilon' = n^2 - k^2 \quad ; \quad \epsilon'' = 2nk.$$

Nous voyons sur la Figure 17 que R_s et R_p s'annulent pratiquement au

minimum de réflexion et que R_s est légèrement plus grand que R_p comme les mesures de Yoshinaga l'avaient montré.

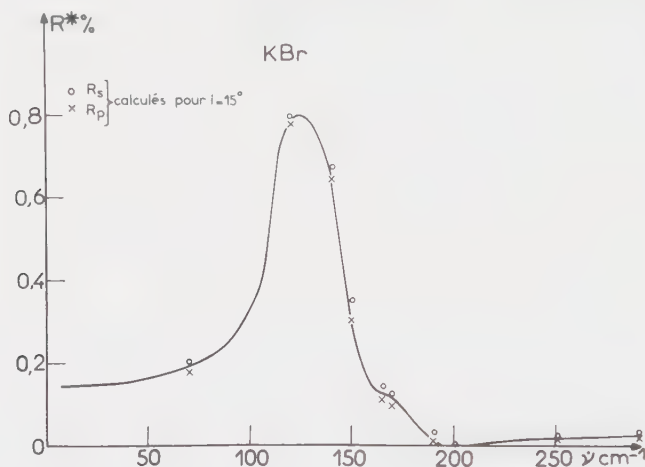


Figure 17 : Pour un angle d'incidence de 15° , les formules de Fresnel montrent que R_s n'excède jamais R_p de plus de quelques pour cent. La courbe calculée pour la réflexion normale (en trait plein) passe entre les courbes R_s et R_p .

Il est remarquable qu'une poudre comprimée puisse avoir, si elle est bien polie, un maximum de réflexion aussi bon qu'un monocristal. Nous avons rencontré ce fait dans le cas de KBr, des halogénures cuivreux et des matériaux vendus par Kodak sous le nom d'Irtran. Par contre ce phénomène n'est pas valable par exemple pour ZnTe (42). Nous avons vu que le maximum de réflexion d'une pastille préparée au laboratoire était beaucoup plus faible que celui de l'Irtran 1. L'amortissement δ des oscillateurs directement responsable de l'intensité du facteur de réflexion dépend fortement de la qualité de la surface. Du point de vue macroscopique, le pouvoir réflecteur est fortement affecté dans la région du maximum car l'indice d'absorption k y est élevé, de telle sorte que la profondeur de peau $\rho = \frac{\lambda}{4\pi k}$ est petite. Pour KBr par exemple, nous avons déterminé $k \approx 5$ à 80 K. Ainsi $\rho \approx 1,2 \mu$.

Il se peut que la surface soit abîmée chimiquement ou physique-

ment jusqu'à cette profondeur. Des tensions par exemple, variant suivant le point considéré, pourraient modifier la dynamique du réseau et en particulier la fréquence de résonance. Des modes interdits pourraient également devenir actifs. En général le facteur le plus important reste la rugosité de la surface, car comme nous l'avons vu, des pastilles bien polies peuvent réfléchir aussi bien que des monocristaux. Les échantillons utilisés viennent de la maison "Quartz & Silice"

II-2- BROMURE DE POTASSIUM. IODURE DE POTASSIUM.

Les constantes optiques du bromure de potassium ont déjà été très étudiées dans l'infrarouge lointain. La transmission d'une lame mince à température ordinaire est connue depuis 1932 quand Parnes a situé le minimum de transmission à 113 cm^{-1} (1). Celui-ci a ensuite été déterminé à $113,2 \text{ cm}^{-1}$ par Boccara (43), à $115,8 \text{ cm}^{-1}$ par Martin (44) et à 112 cm^{-1} par Wilkinson (6). Ce dernier a également situé la position du minimum du spectre à la température de l'azote liquide à 121 cm^{-1} . Les mesures de Martin (5) concernant la transmission de couches minces d'halogénures alcalins à température de l'hélium liquide ne concernent pas le bromure de potassium et il n'existe d'informations dans l'infrarouge très lointain que par des lames très épaisses (45). Récemment Martin (44) a fait l'étude d'une lame mince de KBr à la température de l'hélium liquide et a trouvé un minimum de transmission à $120,3 \text{ cm}^{-1}$.

Le facteur de réflexion d'une lame épaisse à température ordinaire est connu depuis que Czerny et Roder en 1938 ont trouvé un maximum sans aucune structure près de 83μ (46). Ce spectre est confirmé par Yoshinaga (41) pour un angle d'incidence de 12° ; pour une incidence de 52° cependant, un maximum secondaire apparaît vers 58μ . Nous devons mentionner également un travail de Martin (5) qui trouve un maximum secondaire vers 72μ (139 cm^{-1}) mais insiste sur l'importance de l'état de surface de l'échantillon étudié.

La transmission de l'iodure de potassium avait déjà fait l'objet de plusieurs études à température ordinaire (1) (5) et à basses

températures (5) (47). En ce qui concerne sa réflexion, nous n'avons connaissance que du travail de Yoshinaga à température ordinaire et qui ne couvre pas tout le domaine spectral infrarouge (4).

II-2-1- Bromure de potassium -- (48)

Il n'existait aucun résultat à basse température alors que par diffraction des neutrons on a des informations précises sur les phonons (49). Le Tableau I rassemble les fréquences de quelques phonons caractéristiques à 90 K.

TABLEAU I : Fréquences de phonons caractéristiques obtenues par diffraction de neutrons à 90 K d'après Woods et col. (49).

Phonons	Fréquences (10^{-12} Hertz)	Nombres d'ondes (cm^{-1})
TO (0 0 0)	$3,60 \pm 0,03$	120 ± 1
LO (0 0 0)	$5,00 \pm 0,05$	$167 \pm 1,6$
LA (0 0 1)	$2,15 \pm 0,03$	$72 \pm 0,3$
TA (0 0 1)	$1,25 \pm 0,02$	42 ± 1
LO (0 0 1)	$4,02 \pm 0,07$	134 ± 2
TO (0 0 1)	$3,72 \pm 0,04$	124 ± 1
LA ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	$2,82 \pm 0,04$	94 ± 1
TA ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	$2,20 \pm 0,03$	74 ± 1
LO ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	$4,34 \pm 0,05$	$145 \pm 1,3$
TO ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	$3,06 \pm 0,05$	$102 \pm 1,3$

L'échantillon utilisé par réflexion était un monocristal mais nous avons vu qu'une pastille bien polie a un pouvoir réflecteur équivalent (9). La Figure 18 donne le facteur de réflexion à trois températures. Un maximum secondaire faible apparaît vers 60 microns à température ordinaire en bon accord avec les résultats expérimentaux de Yoshinaga. Le

maximum principal du facteur de réflexion croît en intensité et se déplace du côté des fréquences élevées quand la température diminue. Le pouvoir réflecteur est proche de zéro à 50 microns et il est difficile de déterminer avec précision la valeur du minimum. L'intégrale $\int R^*(\chi) d\chi$ ou $\int R^*(\nu) d\nu$ augmente quand T diminue. Le flux réfléchi est très sensible à l'état de la surface : le maximum de réflexion situé à 80 microns pour la température ordinaire varie de la valeur 0,7 à 0,85 suivant que la surface de l'échantillon est doucie sur du papier abrasif ou polie avec de l'alumine sur une toile de nylon imprégnée d'alcool.

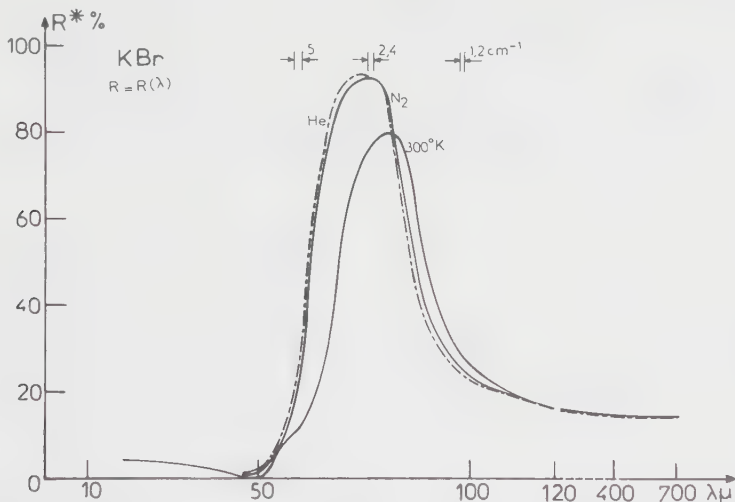


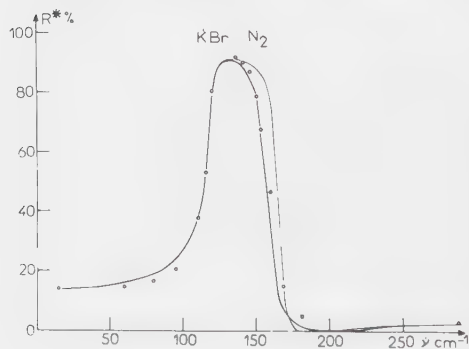
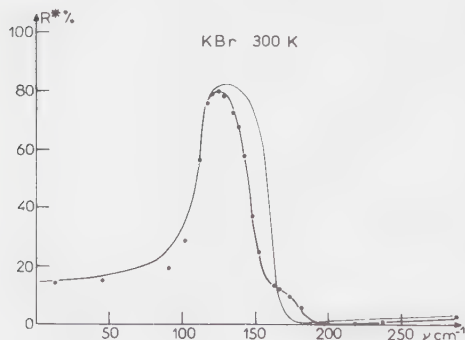
Figure 18 : Facteur de réflexion d'un monocristal de bromure de potassium à trois températures pour un angle d'incidence de 15° .

a) Analyse de Kramers-Kronig.

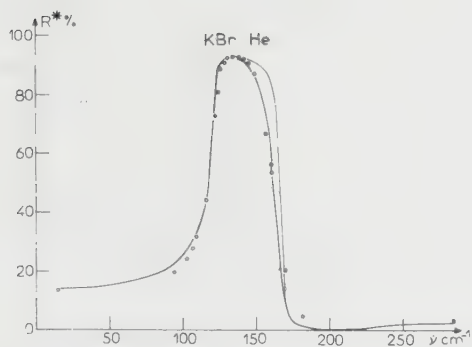
Les résultats de l'analyse ont été présentés précédemment (parag. I-1-3). Rappelons simplement que les courbes de dispersion de n et de k sont très sensibles à l'imprécision sur le minimum de la courbe de réflexion expérimentale. Les indices de réfraction n et d'absorption k sont donnés par les Figures 8 et 9 (courbe n° 3).

b) Analyse de Lorentz.

L'oscillateur correspondant au mode fondamental ne suffit pas toujours pour décrire les phénomènes. C'est ainsi que le facteur de réflexion de KBr calculé avec un seul résonnateur ne coïncide pas avec les résultats expérimentaux entre 125 et 200 cm^{-1} (Fig. 19, a,b,c- courbes en trait fin). La force de résonnance de l'oscillateur a été calculée par la relation $\rho = \frac{\epsilon_{RO} \epsilon_{RV}}{4 \pi}$. Nous sommes donc amenés à considérer un deuxième résonnateur attribué à un processus d'addition de phonons. Sa fréquence propre est située à 165 cm^{-1} dans la région où la courbe $R(\nu)$ présente une structure. Cet épaulement très net à 290 K s'estompe très sensiblement à basses températures. La force de résonnance ρ_2 et l'amortissement δ_2 sont calculés par approximations successives. La force de résonnance ρ_1 du premier résonnateur est modifiée et reste telle que $\rho_1 + \rho_2 = \epsilon_0 - \epsilon_{RV}/4 \pi$.



Les courbes obtenues avec deux oscillateurs coïncident bien avec les données expérimentales (Fig. 19). Pour certaines fréquences cependant il n'est pas possible de calculer $R(\nu)$ à mieux de $\pm 4\%$ des valeurs expérimentales. On peut bien sûr impliquer la précision des mesures, surtout dans la région du minimum de $R(\nu)$, mais il n'est pas impossible qu'interviennent d'autres phénomènes du deuxième ordre qui perturbent le facteur de réflexion tout en ne se manifestant pas nettement. Nous avons porté dans le Tableau II les différents paramètres utilisés ainsi que les résultats d'autres auteurs. Les fréquences des maximums de k déterminées par les analyses de



Kramers-Kronig et de Lorentz y figurent également.

Figure 19, a,b,c : Analyse du facteur de réflexion de KBr à trois températures avec un oscillateur (trait fin) et avec un oscillateur secondaire supplémentaire (trait fort). Les ronds désignent la courbe expérimentale.

TABLÉAU II : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de KBr à 290, 80 et 18 K. Nos mesures sont désignées par *.

T(K)	Ref.	$\tilde{\nu}_1$ cm ⁻¹	ρ_1	δ_1	$\tilde{\nu}_2$ cm ⁻¹	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	ν (k max) cm ⁻¹	
										Lorentz	Kramers Kronig
290	*	113,9	0,198	0,052	165	0,015	0,23	2,40	4,85	115,5	115
	(1)	113									
	(5)	115,8		0,058							
	(6)	112									
	(50)								4,90		
	(51)							2,40			
80	*	119,2	0,176	0,022	175	0,005	0,23	2,43	4,66	120	121
	(6)	121									
	(50)								4,64		
	(51)							2,43			
18	*	121	0,17	0,016	178	0,004	0,23	2,46	4,59	121,5	122,5
4,2	(44)	120,3									
	(51)							2,46			
1,5	(50)								4,52		

Nous avons utilisé pour ϵ_{RV} les valeurs déterminées par Bosman et al (51). Nos résultats expérimentaux donnent des valeurs tout à fait équivalentes quoique moins précises. On prendra donc $n_{RV} = 1,55$ ($\epsilon_{RV} = 2,40$) à température ordinaire. On calcule les valeurs de n_{RV} à basses températures par la relation $(\frac{\partial n}{\partial T})_P = 0,4.10^{-4} K^{-1}$.

Nous avons donné à ϵ_{RO} des valeurs compatibles à celles trouvées récemment par Lowndes (50) car nos mesures ne sont pas assez précises pour permettre d'observer les variations de R_{RO} en fonction de la température.

La courbe de réflexion R^* (ν) ne présente pas de maximum secondaire très marqué à basse température ; ainsi les valeurs données pour ν_2 à 80 K et 18 K sont elles probablement assez imprécises. Cette fréquence semble correspondre à un processus d'addition de phonons $TO (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) + TA (\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}) = 176 \text{ cm}^{-1} \approx LO (0 0 0) = 162 \text{ cm}^{-1}$ déterminé à partir des mesures de Cowley à 90 K (Tableau I) et des règles de sélection des combinaisons à deux phonons données par Burstein (52). Nous remarquons que les constantes optiques de KBr (ν , δ , ρ , k_{Max} , ϵ_{RO}) varient linéairement avec la température dans les limites des erreurs expérimentales.

La variation de l'indice de réfraction est représenté par la Figure 20 et celle de l'indice d'absorption par la Figure 21. Les constantes optiques de KBr obtenues par les relations de Kramers-Kronig et l'analyse de Lorentz sont peu différentes.

Cette étude sur KBr a fait l'objet d'une publication (48).

II-2-2- Iodure de potassium (53) -

Le facteur de réflexion de KI a été étudié à température ordinaire ainsi qu'aux températures de l'azote et de l'hélium liquides entre 10 et 700 microns (53). Les courbes expérimentales (Fig. 22) montrent l'influence de la température : le facteur de réflexion augmente lorsqu'on refroidit. Cet effet est surtout très important entre la température ordinaire et celle de l'azote liquide. La courbe de réflexion à 290 K présente une singularité vers 75 microns qui disparaît à basse

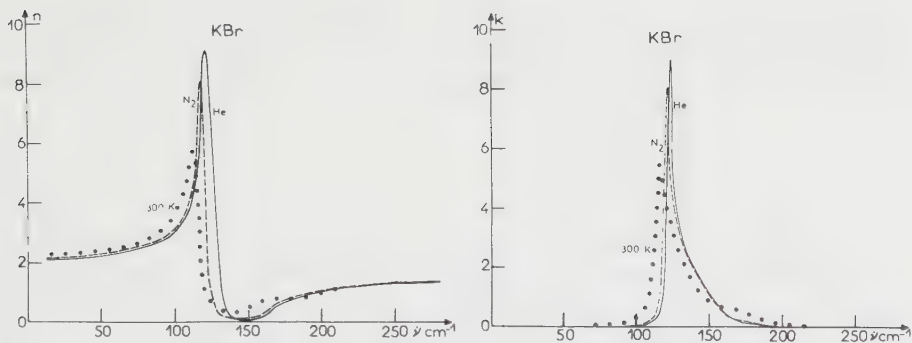


Figure 20 : Courbe de dispersion de l'indice de réfraction n du bromure de potassium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 21 : Courbe de dispersion de l'indice d'absorption k du bromure de potassium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

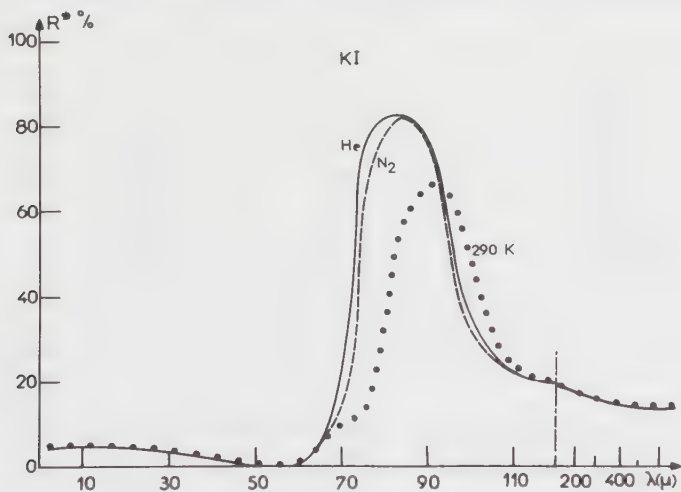


Figure 22 : Facteur de réflexion d'un monocristal d'iodure de potassium à trois températures pour un angle d'incidence de 15° .

température. L'étude de la dispersion de Lorentz faite avec deux oscillateurs fournira une explication. La réflexion sur des pastilles très bien polies donne ici les mêmes résultats que la réflexion sur un monocristal.

a) Analyse de Kramers-Kronig.

Le facteur de réflexion étant connu sur un très grand domaine, l'analyse de Kramers-Kronig ne présente pas de difficulté particulière. Toutefois nous avons adopté les données obtenues par les relations de la dispersion pour préciser la valeur du minimum de réflexion vers 55μ . Les Figures 23 et 24 donnent respectivement l'indice de réfraction n et l'indice d'absorption k . Nous voyons un maximum secondaire apparaître dans la courbe de dispersion de k vers 140 cm^{-1} à température ordinaire. Il correspond à la structure observée vers 75μ sur les résultats expérimentaux. La courbe $n(\nu)$ présente également une singularité vers 140 cm^{-1} .

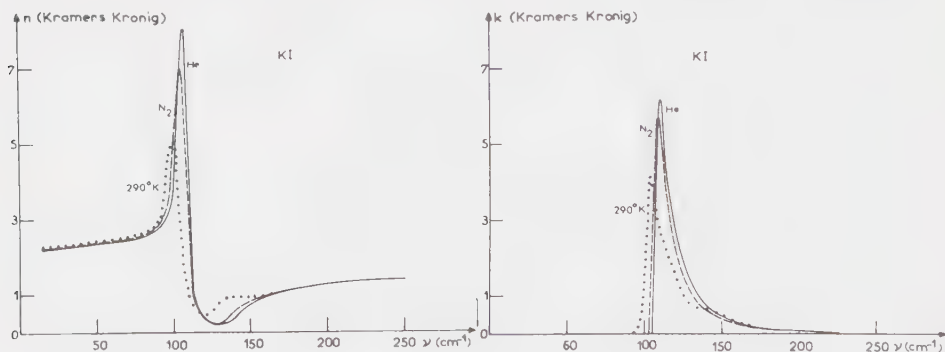
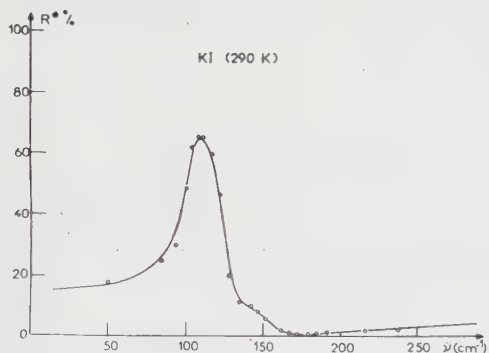


Figure 23 : Dispersion de l'indice de réfraction n de l'iodure de potassium par l'analyse de Kramers-Kronig.

Figure 24 : Dispersion de l'indice d'absorption k de l'iodure de potassium par l'analyse de Kramers-Kronig.

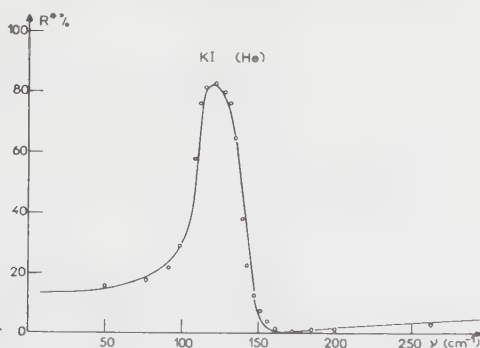
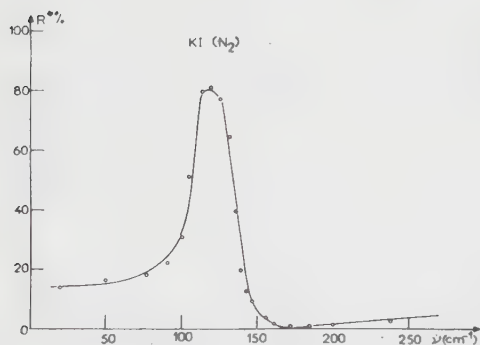
b) Analyse de Lorentz.

En ce qui concerne l'iodure de potassium, deux oscillateurs sont nécessaires pour définir le spectre de réflexion et la Figure 25 - a, b, c montre la bonne concordance entre les résultats expérimentaux



et théoriques. Le Tableau III rassemble tous les paramètres employés pour caractériser KI.

Figure 25-a,b,c : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion de l'iodure de potassium à trois températures, à l'aide de deux oscillateurs (les cercles désignent les courbes expérimentales).



TABIEAU III : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de KI à 290, 80 et 18 K.
Nos mesures sont désignées par *

T (K)	Ref.	$\dot{\nu}_1$ cm ⁻¹	ρ_1	δ_1	$\dot{\nu}_2$ cm ⁻¹	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	$\dot{\nu}$ (k max) cm ⁻¹	
										Lorentz	Kramers Kronig
290	*	102	0,17	0,084	144	0,022	0,3	2,7	5,12	104	104
	(5)	101		0,069							
	(1)	98									
	(50)								5,10		
80	*	110	0,154	0,036	150	0,015	0,36	2,7	4,83	111	110
	(50)								4,81		
18	*	112	0,148	0,034	155	0,010	0,50	2,7	4,69	113	110
4,2	(5)	109		0,056							
1,5	(50)								4,72		

Les fréquences des maximums de k sont très proches des valeurs trouvées par l'analyse de Kramers-Kronig mais légèrement supérieures à celles déterminées par transmission (1) (5).

La force de l'oscillateur principal décroît linéairement avec la température. Celle du deuxième résonnateur diminue beaucoup lorsqu'on refroidit et cela se traduit sur la Figure 25, c par la disparition de la structure qu'on voyait vers 75 μ à température ordinaire. Les mesures n'étant pas assez précises pour déterminer la variation de ϵ_{RV} avec la température, nous supposons cette valeur constante. Nous avons choisi ϵ_{RO} dans les limites d'erreur des résultats de Lowndes et de nos données expérimentales.

Dans une publication récente, Dolling et col. ont déterminé le spectre de phonons de KI par diffraction de neutrons à 95 K (54). Leurs résultats ont été portés dans le Tableau IV.

TABLEAU IV : Fréquences de phonons caractéristiques à 95 K obtenues à partir de la diffraction des neutrons par Dolling et Col (54)

Phonons	Fréquences (10^{-12} cps)	Nombres d'ondes (cm^{-1})
LO (0 0 0)	$4,26 \pm 0,10$	142
TO (0 0 0)	$3,21 \pm 0,04$	107
LO (0 0 1)	$3,38 \pm 0,05$	113
TO (0 0 1)	$3,28 \pm 0,05$	109
LA (0 0 1)	$1,56 \pm 0,03$	51,5
TA (0 0 1)	$0,94 \pm 0,03$	31,4
LO ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	$3,94 \pm 0,06$	131
TO ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	$2,93 \pm 0,03$	98
LA ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	$2,06 \pm 0,05$	68
TA ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)	$1,65 \pm 0,04$	54,5

Ils situent v_1 à $107 \pm 1,3 \text{ cm}^{-1}$ en bon accord avec nos mesures. Par ailleurs en utilisant leurs déterminations, la combinaison TO + TA au point L ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) prend la valeur $98 + 54,5 = 152,5 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ et serait une interprétation vraisemblable de l'oscillateur $\dot{v}_2$.

A partir des paramètres des oscillateurs de Lorentz, on détermine n (Fig. 26), k (Fig. 27), ainsi que ϵ' (Fig. 28) et ϵ'' (Fig. 29). On notera que les courbes $\epsilon' = \epsilon'(\nu)$ présentent un centre de symétrie assez net.

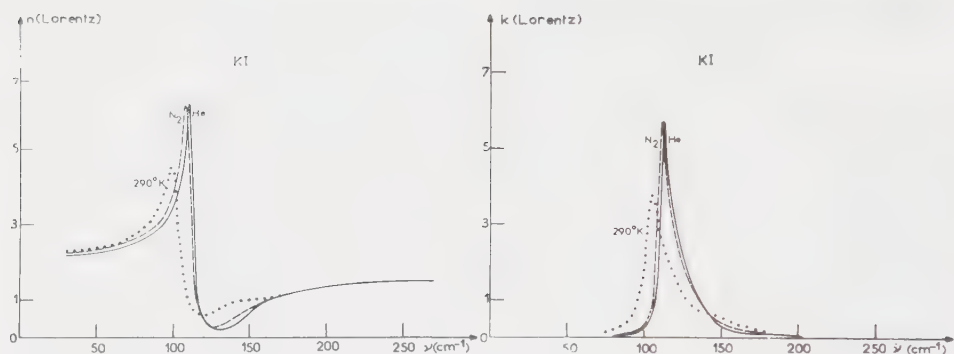


Figure 26 : Dispersion de l'indice de réfraction n de l'iodure de potassium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 27 : Dispersion de l'indice d'absorption k de l'iodure de potassium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

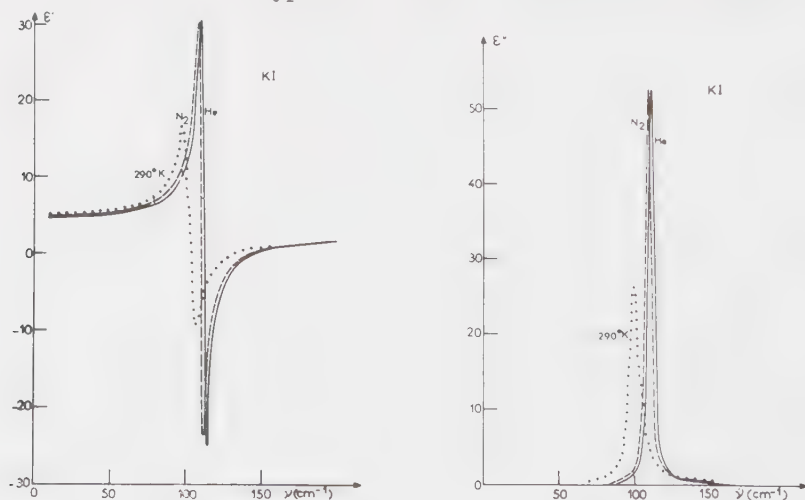


Figure 28 : Dispersion de la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique de l'iodure de potassium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 29 : Dispersion de la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique de l'iodure de potassium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

II-3- CHLORURE D'ARGENT. BROMURE D'ARGENT. IODURE D'ARGENT (55) (56).

Sous les conditions normales, le chlorure et le bromure d'argent ont la structure cubique de ClNa (O_h^5). L'iodure d'argent peut exister sous six formes différentes (57). A température ordinaire et sous la pression atmosphérique, il a la structure de la blende (T_d^2) ou celle de la wurtzite (C_{6v}^4). Quand AgI a la structure de la blende on s'attend à un mode transverse actif dans l'infrarouge et un mode longitudinal inactif dans l'infrarouge lorsque la radiation incidente est parallèle à l'axe du cristal. Lorsqu'il a la structure de la wurtzite, l'iodure d'argent a deux vibrations de réseau actives en infrarouge dont les intensités dépendent de l'orientation des axes du cristal en fonction de la radiation incidente.

La transmission de films minces de AgCl , AgBr a été décrite à température de l'hélium liquide (5), 143 K et 300 K (58). Pour AgI seul un papier récent concernant sa transmission à 143 K et 300 K est connu (58). Pour les trois halogénures d'argent, une forte bande est observée, due au mode transverse optique avec la possibilité de deux ou trois composantes attribuées à des processus d'addition de phonons tels : $\text{TO} + \text{LA}$; $\text{TO} + \text{TA}$ et $\text{LA} + \text{TA}$.

Le facteur de réflexion des halogénures d'argent avait déjà été étudié au laboratoire (59) mais les résultats ont été repris avec plus de précision tant à température ordinaire qu'à celles de l'azote et de l'hydrogène liquides. Ils confirment et complètent les résultats par transmission.

II-3-1- Chlorure d'argent (55)†

La Figure 30 donne le facteur de réflexion d'un monocristal de chlorure d'argent à trois températures. Un maximum important est observé à température ordinaire avec une structure légèrement apparente. Celle-ci augmente très sensiblement et le maximum de réflexion approche de 100 % quand on refroidit.

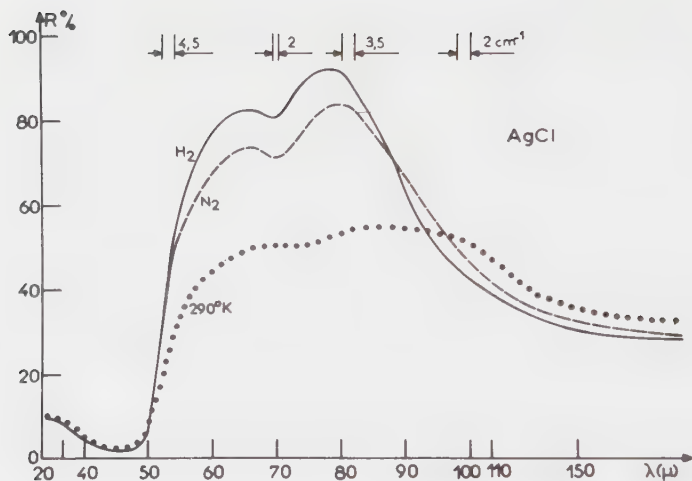


Figure 30 : Facteur de réflexion d'un monocrystal de chlorure d'argent à trois températures pour un angle d'incidence de 15° .

a) Analyse de Kramers-Kronig.

Nous avons calculé la courbe de dispersion de l'indice de réfraction n (Fig. 31) et de l'indice d'absorption k (Fig. 32). Notons la dissymétrie des courbes d'absorption qui provient de la disparition des processus de différences de phonons.

b) Analyse de Lorentz.

Il est possible d'obtenir les courbes des spectres de réflexion à 290 K (Fig. 33a), 80 K (Fig. 33b), et 25 K (Fig. 33c) par une analyse de Lorentz à deux oscillateurs. Les fréquences, forces de résonance et amortissements des deux oscillateurs varient rapidement avec la température comme l'indique le Tableau V.

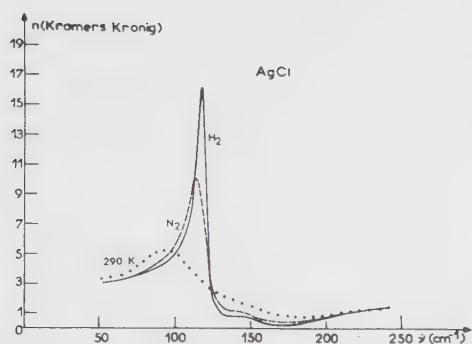


Figure 31 : Dispersion de l'indice de réfraction n du chlorure d'argent par l'analyse de Kramers-Kronig.

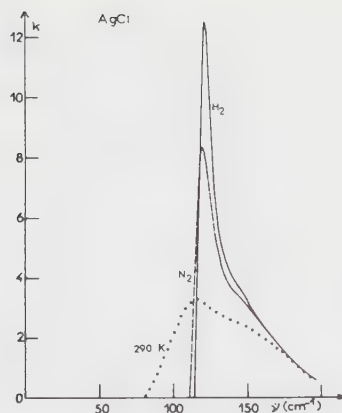


Figure 32 : Dispersion de l'indice d'absorption k du chlorure d'argent par l'analyse de Kramers-Kronig.

TABEAU V : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de AgCl à 290, 80 et 25 K. Nos mesures sont désignées par *.

T (K)	Ref.	ν_1 cm ⁻¹	ρ_1	δ_1	ν_2 cm ⁻¹	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	ν (k max) cm ⁻¹	
										Lorentz	Kramers Kronig
290	*	105	0,56	0,33	158	0,03	0,20	3,9	11,6	111	114
	(58)	106			145						
	(5)	103		0,40							
	(50)								11,15		
	(60)							4,04			
145	(57)	119			148						
80	*	114	0,45	0,05	141	0,04	0,15	3,9	10	116	120
	(50)								9,92		
25	*	119	0,43	0,03	142	0,03	0,15	3,9	9,6	120	120
4,2	(5)	122		0,14							
1,5	(50)								9,52		

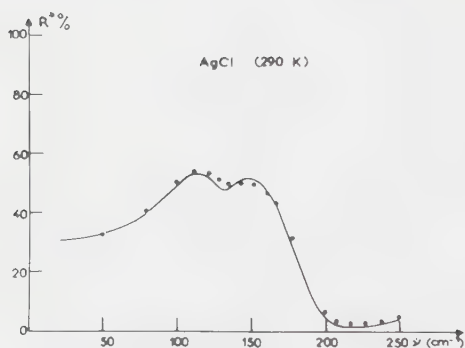
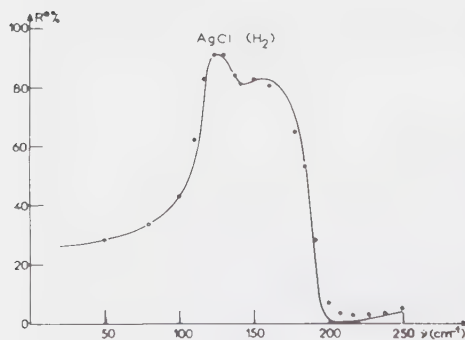
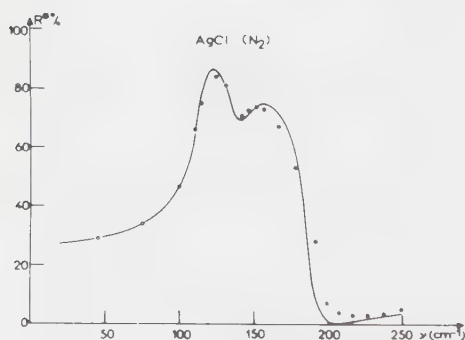


Figure 33-a,b,c : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du chlorure d'argent à trois températures à l'aide de deux oscillateurs (les cercles désignent les courbes expérimentales).

Nous pouvons voir également que la fréquence correspondant à la valeur maximum de k est plus élevée que ν_1 probablement à cause de la force du second oscillateur ν_2 . Ceci pourrait également expliquer le léger désaccord entre notre valeur de ν_1 à température de l'azote liquide et celle trouvée par Botgers qui correspond à la valeur minimum de transmission.

L'utilisation de poudres pourrait aussi être une explication de l'augmentation de fréquence comme cela était prévu par Fröhlich (61) et vérifié par plusieurs auteurs (62) (63).

La fréquence ν_2 est attribuée à un processus d'addition à deux phonons et plus particulièrement $\text{TO} + \text{TA}$ (58). Les calculs conduisent à la détermination des constantes optiques n (Fig. 34) et k (Fig. 35), ainsi qu'à celle des parties réelle et imaginaire de la constante



diélectrique : ϵ' (Fig. 36) et ϵ'' (Fig. 37).

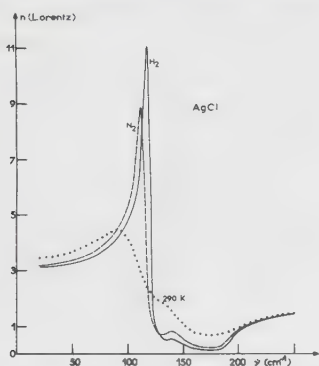


Figure 34 : Dispersion de l'indice de réfraction n du chlorure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

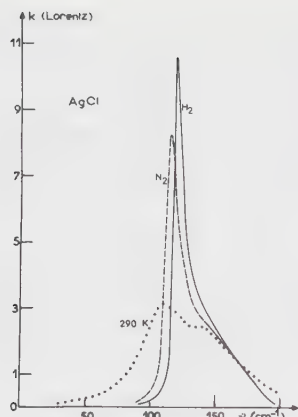


Figure 35 : Dispersion de l'indice d'absorption k du chlorure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

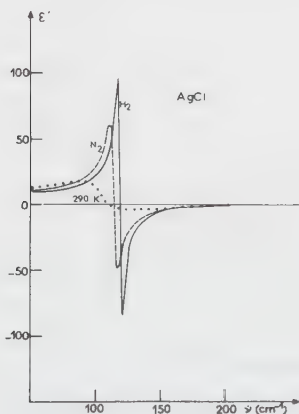


Figure 36 : Dispersion de la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique du chlorure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

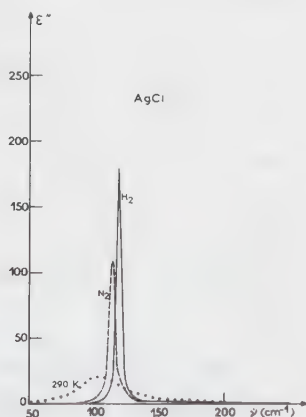


Figure 37 : Dispersion de la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique du chlorure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

L'accord entre les Figures 32 et 35 donnant l'indice d'absorption k par les deux méthodes est assez bon sauf sur l'aile basse fréquence où le coefficient k calculé par l'analyse de Lorentz décroît de façon moins abrupte. Les valeurs maximums de k sont obtenues pour des fréquences légèrement différentes ($\nu_{R \max} = 111 \text{ cm}^{-1}$ par la relation de dispersion de Lorentz ; $\nu_{k \max} = 114 \text{ cm}^{-1}$ par celle de Kramers-Kronig).

La fréquence ν_2 a également été observée par Botgers et col (58) sur les spectres de transmission. Le spectre de réflexion où les deux bandes sont nettement apparentes, spécialement à basse température, donne une preuve définitive de son existence.

II-3-2- Bromure d'argent (55) -

La Figure 38 donne le facteur de réflexion expérimental à trois températures.

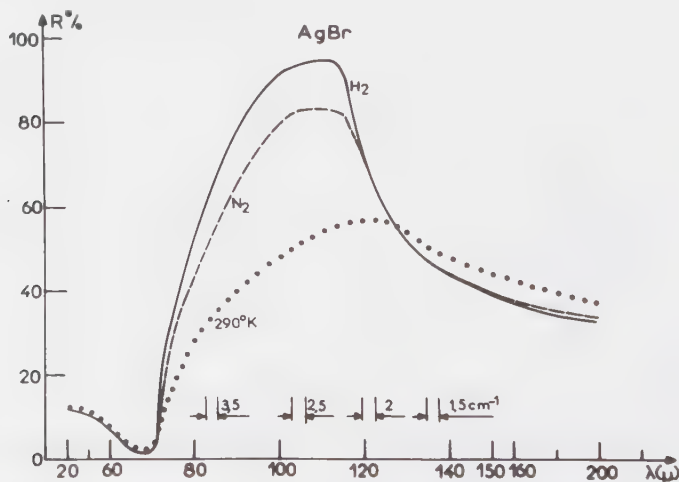


Figure 38 : Facteur de réflexion d'une pastille de bromure d'argent à trois températures pour un angle d'incidence de 15° .

a) Analyse de Kramers-Kronig.

L'indice de réfraction n et l'indice d'absorption k sont donnés respectivement par les Figures 39 et 40. L'un et l'autre ont des valeurs maximums plus élevées que des résultats publiés antérieurement (59). Dans les deux cas les valeurs expérimentales du minimum de R^* étaient différentes et nous savons combien la méthode dépend de la précision des mesures dans ce domaine. Tant que la qualité des mesures ne sera pas meilleure, nous ne pourrons pas nous fier aux valeurs absolues de n et de k données par le calcul. Notons cependant que la position du maximum de k est rigoureusement la même.

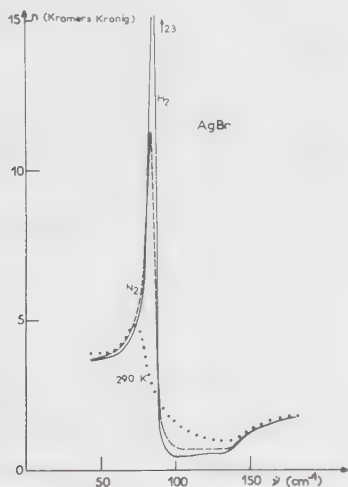


Figure 39 : Dispersion de l'indice de réfraction n du bromure d'argent par l'analyse de Kramers-Kronig.

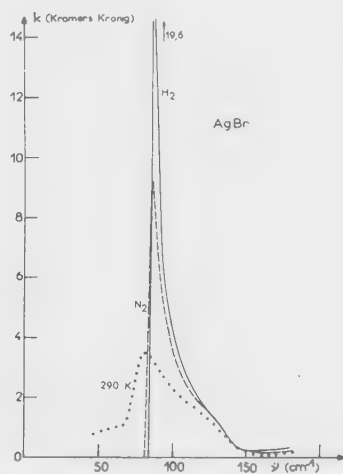


Figure 40 : Dispersion de l'indice d'absorption k du bromure d'argent par l'analyse de Kramers-Kronig.

b) Analyse de Lorentz.

On redéfinit les courbes expérimentales du facteur de réflexion à l'aide de deux oscillateurs harmoniques et amortis, à 290 K (Fig. 41a), 80 K (Fig. 41b) et 25 K (Fig. 41c). Le Tableau VI résume les paramètres utilisés.

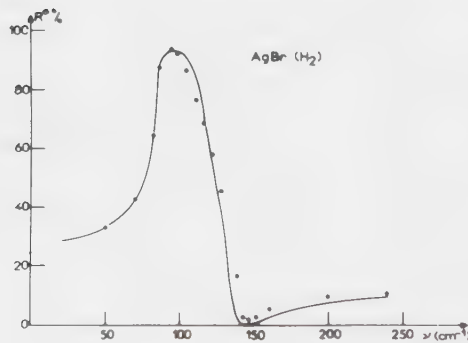
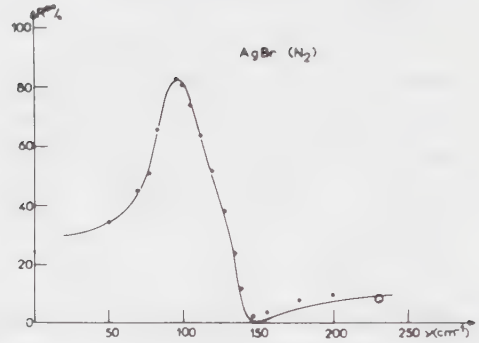
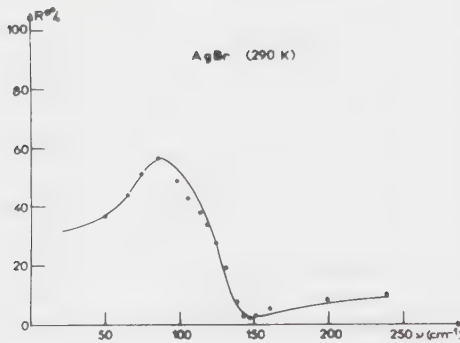


Figure 41- a,b,c : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du bromure d'argent à trois températures à l'aide de deux oscillateurs de Lorentz (les cercles désignent les courbes expérimentales).

Le plus faible de ces deux oscillateurs a encore une fréquence ν_2 plus élevée que celle de ν_1 et sa force diminue lentement avec la température. Ceci explique probablement que nos valeurs mesurées pour $\dot{\nu}_{(k \max)}$ soient de nouveau beaucoup plus élevées que celles de $\dot{\nu}_1$. Ces valeurs de $\dot{\nu}_1$, déterminées par d'autres auteurs à partir de la transmission de films minces, sont également plus fortes. Ceci provient probablement des petites dimensions des monocristaux dans le film.

Les constantes optiques ont été calculées sur la présomption de ces deux oscillateurs et sont reportées sur la Figure 42 pour l'indice de réfraction et sur la Figure 43 pour l'indice d'absorption. Nous remarquons la bonne concordance entre l'analyse de Lorentz et celle de Kramers-Kronig pour la détermination de $\dot{\nu}_{(k \max)}$. Les Figures 44 et 45 donnent respectivement ϵ' et ϵ'' .

TABLEAU VI : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de AgBr à 290, 80 et 25 K.
Nos mesures sont désignées par *.

T(K)	Ref.	$\tilde{\nu}_1$	ρ_1	δ_1	$\tilde{\nu}_2$	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	$\tilde{\nu}$ (k max) cm^{-1}	
		cm^{-1}			cm^{-1}					Lorentz	Kramers Kronig
290	*	79	0,61	0,32	105	0,020	0,25	4,5	12,45	83	82
	(58)	79			107						
	(5)	80		0,30					12,5		
	(60)							4,62			
145	(58)	88			120						
80	*	84	0,52	0,10	120	0,015	0,20	4,5	11,2	86	86,5
	(50)								11,1		
25	*	85	0,48	0,028	122	0,010	0,20	4,5	10,7	87	88
4	(5)	92,5		0,004							
1,5	(50)								10,8		

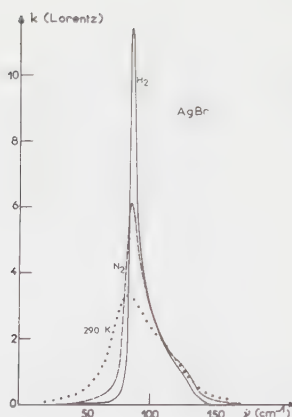
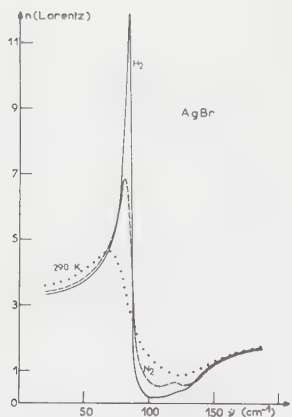


Figure 42 : Dispersion de l'indice de réfraction n du bromure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 43 : Dispersion de l'indice d'absorption k du bromure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

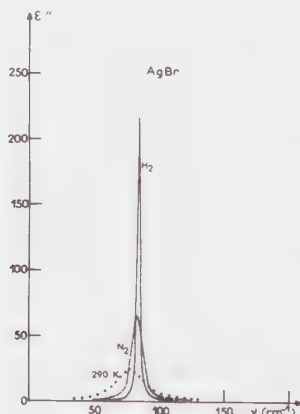
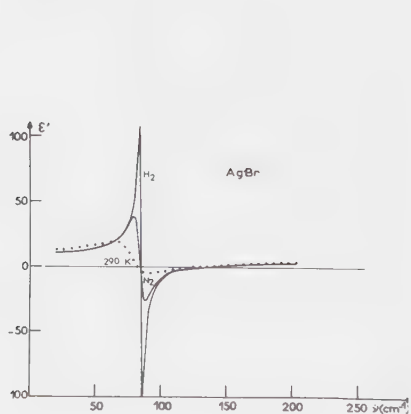


Figure 44 : Dispersion de la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique du bromure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 45 : Dispersion de la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique du bromure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

II-3-3- Iodure d'argent - (55)

Le facteur de réflexion de l'iodure d'argent à trois températures est donné par la Figure 46.

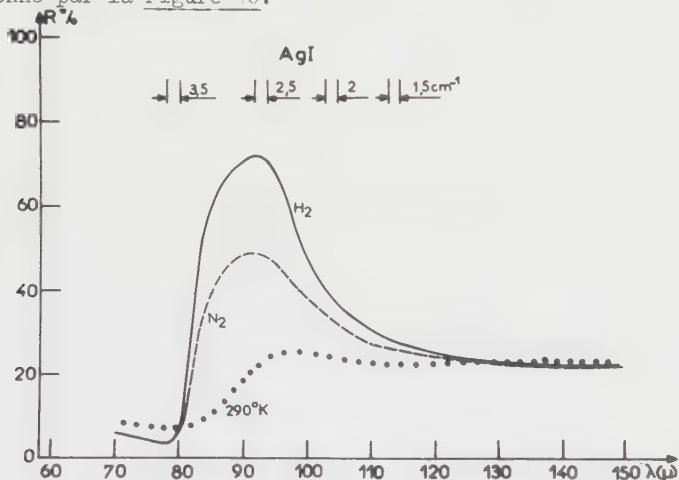


Figure 46 : Facteur de réflexion d'une pastille d'iodure d'argent à trois températures pour un angle d'incidence de 15° .

a) Analyse de Kramers-Kronig.

Nous obtenons les courbes de dispersion de n (Fig. 47) et de k (Fig. 48). Il y a bon accord entre ces résultats et ceux d'une étude antérieure (59).

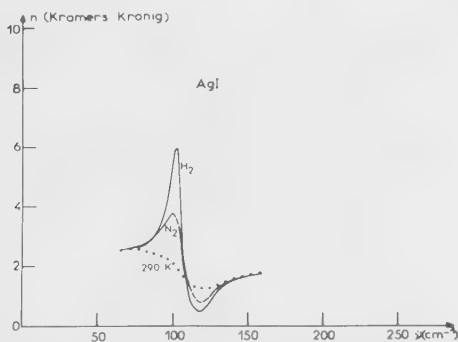


Figure 47 : Dispersion de l'indice de réfraction n de l'iodure d'argent par l'analyse de Kramers-Kronig.

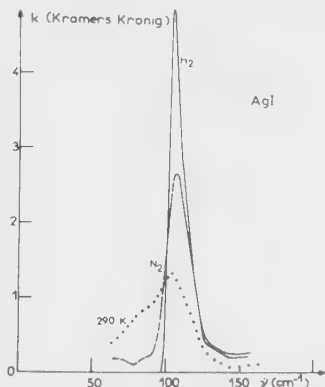
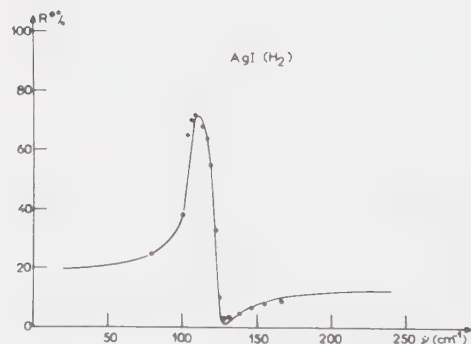
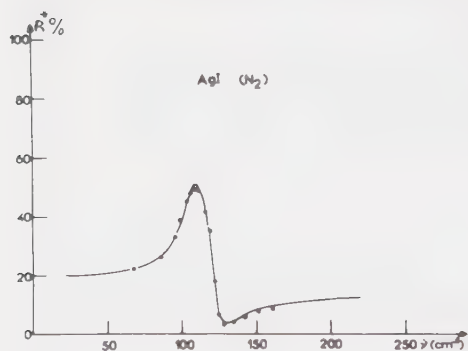
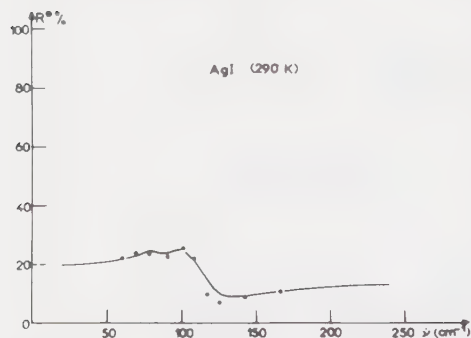


Figure 48 : Dispersion de l'indice d'absorption k de l'iodure d'argent par l'analyse de Kramers-Kronig.

On observe toutefois une bande d'absorption secondaire vers 80 cm^{-1} à température ordinaire qui n'était pas apparente dans la première étude.

b) Analyse de Lorentz.



Ici encore il est possible de retrouver la courbe expérimentale du facteur de réflexion en utilisant deux résonnateurs (Fig. 49-a,b,c). Deux particularités distinguent AgI : d'abord le fait que la fréquence $\hat{\nu}_2$ est plus petite que $\hat{\nu}_1$; ensuite un seul oscillateur suffit à 80 K et à 25 K pour retrouver les points expérimentaux.

Le Tableau VII donne les paramètres des oscillateurs de Lorentz utilisés aux trois températures.

Figure 49-a,b,c : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion de l'iodure d'argent à trois températures à l'aide de deux oscillateurs de Lorentz (les cercles désignent les courbes expérimentales).

TABLEAU VII : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de AgI à 290, 80 et 25 K. Nos mesures sont désignées par *.

T (K)	Ref.	$\hat{\nu}_1$	ρ_1	δ_1	$\hat{\nu}_2$	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	$\hat{\nu}(k \text{ max}) \text{ cm}^{-1}$	
		cm^{-1}			cm^{-1}					Lorentz	Kramers Kronig
290	*	103	0,14	0,36	80	0,01	0,10	4,91	6,8	105	104
	(58)	108			80				7		
	(64)							4,91			
145	(58)	110			84						
80	*	106	0,14	0,10				4,91	6,7	107	107
25	*	106	0,14	0,04				4,91	6,7	107	107

Les valeurs de $\hat{\nu}_1$ observées par d'autres auteurs sont plus élevées:encore une fois elles ont été déterminées sur des poudres. Le fait que le deuxième résonnateur soit très sensible à la température suggère de l'attribuer à une bande de combinaison de phonons. Bottger et Geddes l'attribuent à la somme TA + LA mais reconnaissent que cela pourrait être dû à un processus de différence ou même au mode 2 TA.

Les constantes optiques ont été calculées : n (Fig. 50) et k (Fig. 51). Elles sont en bon accord avec les valeurs déterminées par l'analyse de Kramers-Kronig.

Les Figures 52 et 53 donnent les parties réelle ϵ' et imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique.

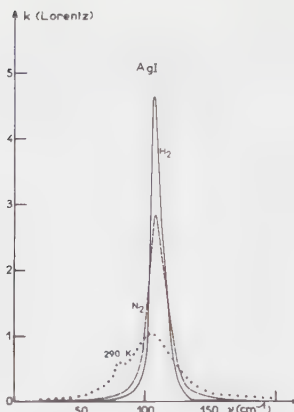
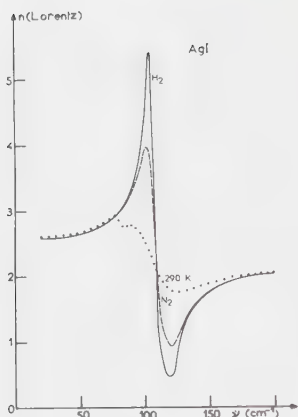


Figure 50 : Dispersion de l'indice de réfraction n de l'iodure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 51 : Dispersion de l'indice d'absorption k de l'iodure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

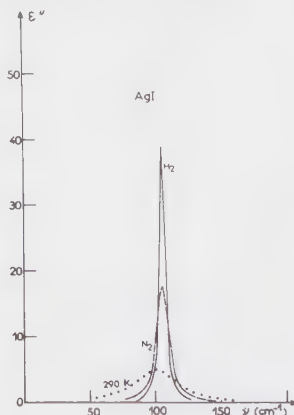
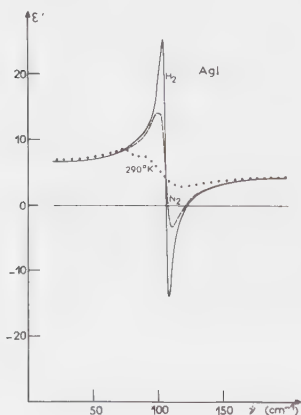


Figure 52 : Dispersion de la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique de l'iodure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 53 : Dispersion de la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique de l'iodure d'argent dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

II-4- CHLORURE DE CÉSIUM. BROMURE DE CÉSIUM. IODURE DE CÉSIUM (65).

Les halogénures de césium déjà étudiés dans l'infrarouge lointain n'ont pas donné lieu à la détermination complète de leurs constantes optiques et diélectriques.

En ce qui concerne les spectres de transmission, c'est Barnes qui le premier a mesuré en 1932 (1) le minimum de transmission de CsBr et CsCl. Geick précisa le spectre de CsBr en obtenant des maximums secondaires d'absorption (66). Jones et al examinèrent la transmission de couches minces de CsCl, CsBr et CsI à température ordinaire et à celle de l'hélium liquide (5). Rappelons également notre travail sur la transmission de monocristaux et de films d'iodure de césium à 290 K, 80 K, et 15 K (7) qui donna le coefficient d'absorption K en fonction de la fréquence et de la température (67), et permit de déterminer la nature des processus à plusieurs phonons qui interviennent dans l'absorption de l'infrarouge très lointain (47) (68).

En ce qui concerne les spectres de réflexion, nous ne connaissons que le travail de Yoshinaga sur CsBr et CsI à température ordinaire (4).

II-4-1- Chlorure de césium (65) -

La Figure 54 présente le facteur de réflexion d'une pastille de chlorure de césium entre 50 et 250 microns. Nous distinguons très nettement une structure vers 75 microns à température ordinaire. Celle-ci disparaît progressivement quand la température diminue.

Le facteur de réflexion n'étant pas connu sur un assez grand domaine, nous ne pouvons pas l'analyser par la méthode de Kramers-Kronig.

Analyse de Lorentz.

L'oscillateur correspondant au mode fondamental ne suffit pas pour décrire le facteur de réflexion expérimental. La discordance a lieu dans la région des hautes fréquences, là où la courbe expérimentale présente un épaulement. En introduisant l'hypothèse d'un deuxième oscillateur, le facteur de réflexion est alors bien défini (Fig. 55-a,b,c).

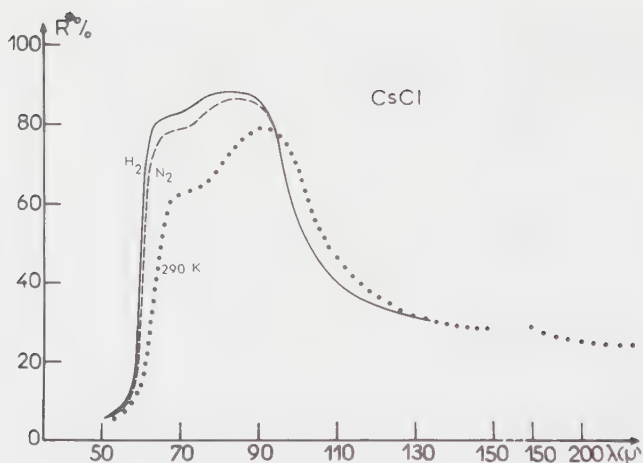


Figure 54 : Facteur de réflexion d'une pastille de chlorure de césium à trois températures pour un angle d'incidence de 15° .

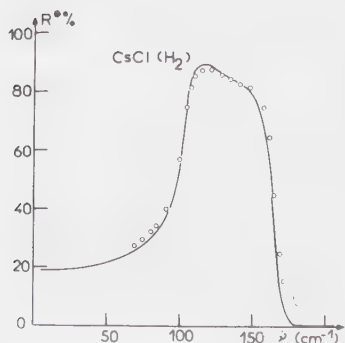
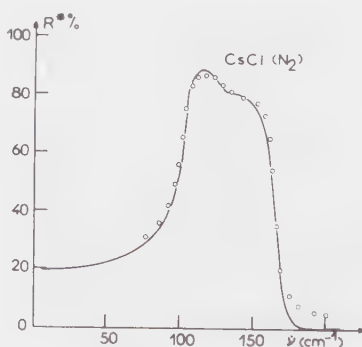
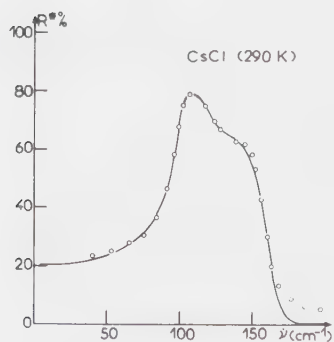


Figure 55-a,b,c : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du chlorure de césium à trois températures à l'aide de deux oscillateurs (les cercles désignent les courbes expérimentales).

La constante diélectrique statique augmente avec la température, par contre ϵ_{RV} en est pratiquement insensible. La fréquence de l'oscillateur principal diminue lorsque la température augmente, sa force croît très légèrement, l'amortissement devient considérable. On notera que l'amortissement reste important à basse température, peut-être parce qu'il s'agit d'une poudre comprimée.

En ce qui concerne l'oscillateur secondaire, sa fréquence et son amortissement sont peu sensibles à la température, par contre sa force devient négligeable à 25 K. L'interprétation de l'oscillateur secondaire est hasardeuse en l'absence de données concernant la diffraction des neutrons par les halogénures de césium.

Le Tableau VIII donne les paramètres de Lorentz utilisés et leurs variations en fonction de la température. On a ensuite déterminé n (Fig. 56), k (Fig. 57), ϵ' (Fig. 58) et ϵ'' (Fig. 59) aux trois températures.

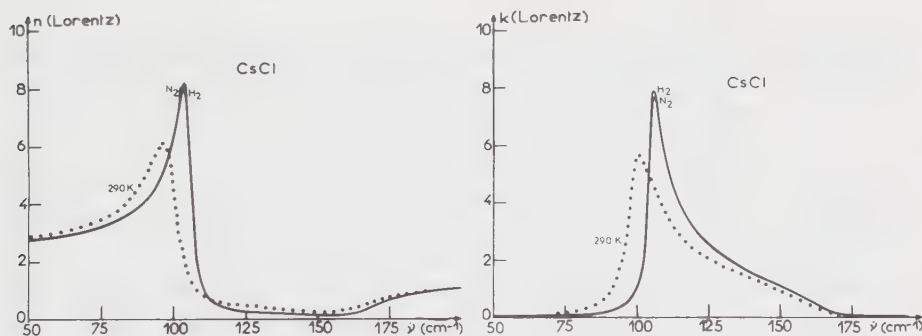


Figure 56 : Dispersion de l'indice de réfraction n du chlorure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 57 : Dispersion de l'indice d'absorption k du chlorure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

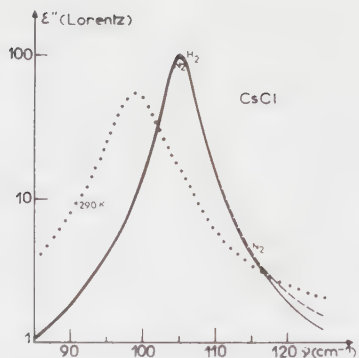
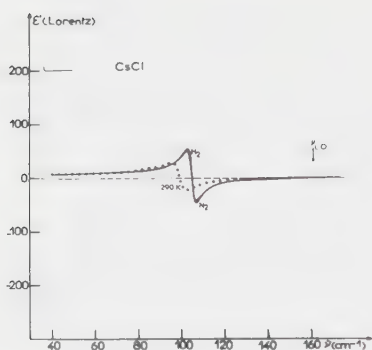


Figure 58 : Dispersion de la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique du chlorure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 59 : Dispersion de la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique du chlorure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

TABEAU VIII : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de CsCl à 290, 80 et 25 K. Nos mesures sont désignées par *.

T (K)	Ref.	ν_1 cm ⁻¹	ρ_1	δ_1	ν_2 cm ⁻¹	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	ν (k max) cm ⁻¹ Lorentz
290	*	99	0,32	0,075	125	0,02	0,25	2,7	6,98	100,9
	(5)	99		0,096				2,6	7,20	
	(69)							2,62		
	(70)								7,20	
80	*	105	0,305	0,04	130	0,008	0,18	2,7	6,64	106,2
	(70)								6,89	
25	*	105	0,305	0,038	130	0,004	0,2	2,7	6,59	106,1
4,2	(5) (70)	105							6,79	

II-4-2- Bromure de césium (65) -

La Figure 60 donne le facteur de réflexion à trois températures d'un monocrystal de bromure de césium entre 80 et 300 microns. Le spectre n'est pas défini sur un assez grand domaine de longueurs d'onde pour permettre une analyse de Kramers-Kronig.

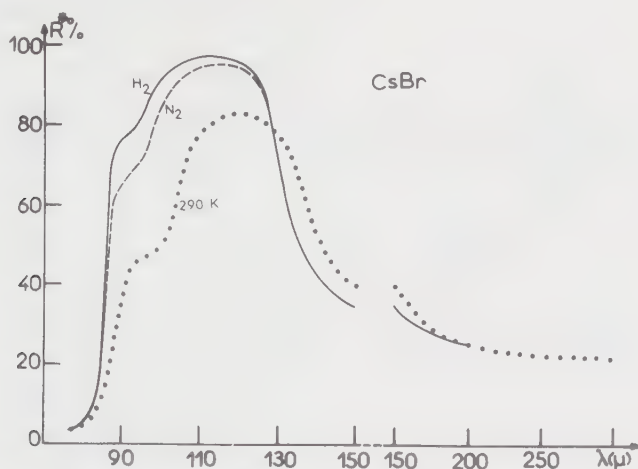


Figure 60 : Facteur de réflexion d'un monocrystal de bromure de césium à trois températures pour un angle d'incidence de 15° .

Analyse de Lorentz.

Deux résonnateurs sont également nécessaires pour définir le facteur de réflexion à chaque température (Fig. 61-a,b,c). Les paramètres correspondants se trouvent dans le Tableau IX.

En ce qui concerne ϵ_{RO} , récemment mesuré avec précision par Lowndes (50) entre 290 K et 1,5 K, on s'est imposé de prendre des valeurs en bon accord avec ses mesures. ϵ_{RO} augmente toujours avec la température. Par ailleurs la fréquence du deuxième oscillateur de Lorentz correspond au début du maximum secondaire de réflexion. Ganesan et al (71) attribuent l'oscillateur secondaire de CsBr à un processus d'addition à deux phonons TA + LA, ou TA + LO au point Σ de la zone de Brillouin, où il a été démontré par ailleurs (66) qu'un tel processus était actif. Les processus d'addition sont peu sensibles à la température et

on comprend mal que la force des oscillateurs correspondants diminue beaucoup lorsqu'on refroidit le cristal.

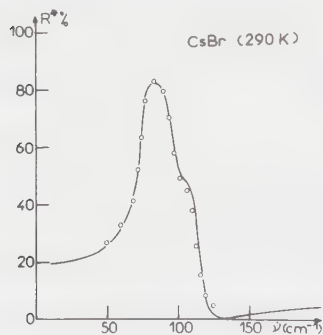
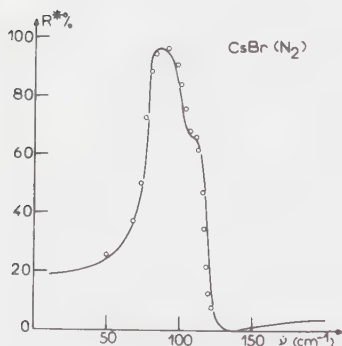
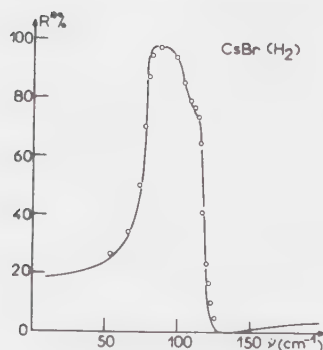


Figure 61-a,b,c :Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du bromure de césium à trois températures à l'aide de deux oscillateurs, (les cercles désignent les courbes expérimentales).



A partir des paramètres de Lorentz, il est facile de calculer l'indice de réfraction $\bar{n}$, et la constante diélectrique $\bar{\epsilon}$. Ils sont portés dans les Figures 62, 63, 64, 65.



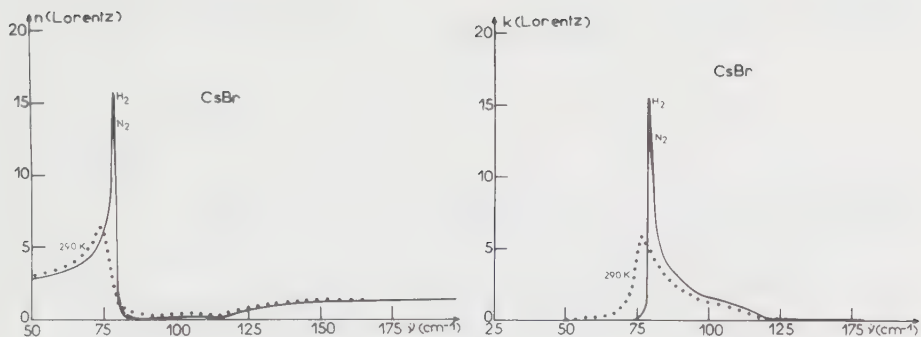


Figure 62 : Dispersion de l'indice de réfraction n du bromure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 63 : Dispersion de l'indice d'absorption k du bromure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

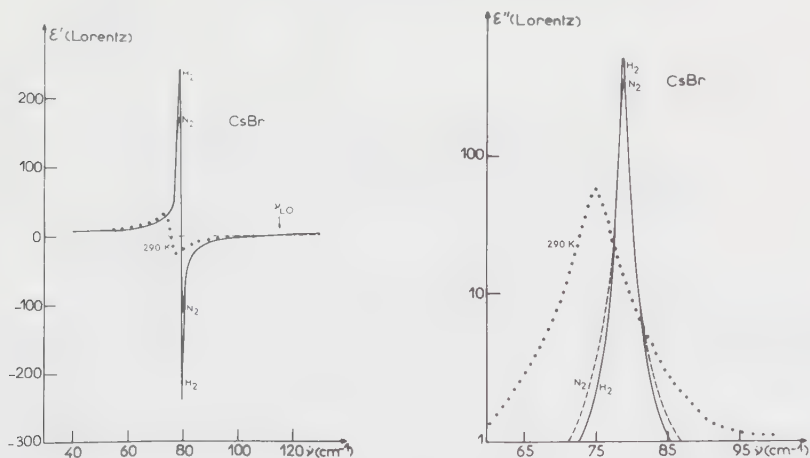


Figure 64 : Dispersion de la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique du bromure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 65 : Dispersion de la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique du bromure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

TABEAU IX : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de CsBr à 290, 80 et 25 K.
Nos mesures sont désignées par *.

T (K)	Ref.	$\dot{\nu}_1$ cm ⁻¹	ρ_1	δ_1	$\dot{\nu}_2$ cm ⁻¹	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	$\dot{\nu}(k \text{ max})$ cm ⁻¹ Lorentz
290	*	75	0,284	0,06	103	0,009	0,16	2,88	6,57	76,2
	(5)	74		0,082				2,78	6,51	
	(66)				103					
	(50)								6,67±0,03	
	(70)								6,50	
	(72)								6,55	
80	*	79	0,27	0,01	104	0,008	0,16	2,88	6,38	79
	(5)	78								
	(50)								6,44±0,03	
	(70)								6,21	
	(72)								6,40	
25	*	79	0,269	0,007	106	0,003	0,15	2,88	6,31	79
4,2	(5)	79,6		<0,031						
	(70)								6,13	
	(73)								6,41	
1,5	(50)								6,38±0,03	

Dans les régions de transparence du cristal, il est possible de mesurer directement l'indice de réfraction du cristal en observant par transmission ou par réflexion les franges d'interférences d'une lame à faces parallèles. Pour CsBr avec une lame d'épaisseur $0,58 \pm 0,01$ mm, on obtient, tant par transmission que par réflexion, $n = 2,87 \pm 0,15$ entre 30 et 50 cm⁻¹ à 80 K. A la température ordinaire, l'absorption est suffisante pour ne laisser passer qu'un seul rayon et l'on n'observe plus d'interférences. La méthode est peut-être plus précise que celle de

Lorentz qui donne à 80 K : $n = 2,75$ à 40 cm^{-1} ; $n = 2,83$ à 45 cm^{-1} ;
 $n = 2,94$ à 50 cm^{-1} , mais son emploi est beaucoup plus limité.

II-4-3- Iodure de césium (65) -

a) Analyse de Kramers-Kronig.

Dans le cas de l'iodure de césium, le spectre de réflexion (Fig. 66) est connu dans un domaine spectral assez étendu (10 à 500μ) pour que l'analyse de Kramers-Kronig ne pose pas de difficultés. Les Figures 67 et 68 donnent les constantes optiques ainsi obtenues.

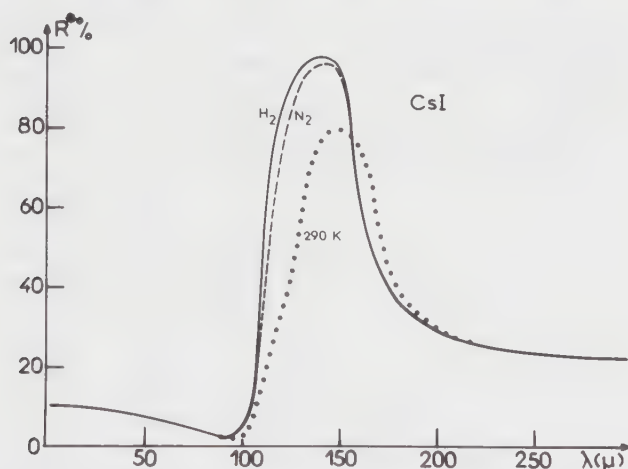


Figure 66 : Facteur de réflexion d'un monocristal d'iodure de césium à trois températures pour un angle d'incidence de 15° .

b) Analyse de Lorentz.

Il a fallu faire intervenir deux oscillateurs pour retrouver le facteur de réflexion expérimental (Fig. 69). Les paramètres de Lorentz utilisés figurent dans le Tableau X.

L'oscillateur secondaire présente une force très faible même à température ordinaire et son introduction ne correspond qu'à une correction très faible.

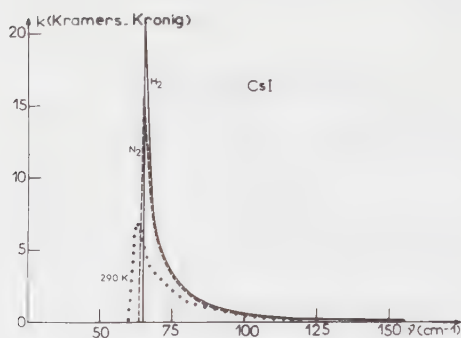
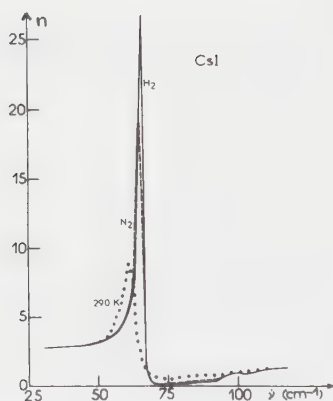


Figure 67 : Dispersion de l'indice de réfraction n de l'iodure de césium par l'analyse de Kramers-Kronig.

Figure 68 : Dispersion de l'indice d'absorption k de l'iodure de césium par l'analyse de Kramers-Kronig.

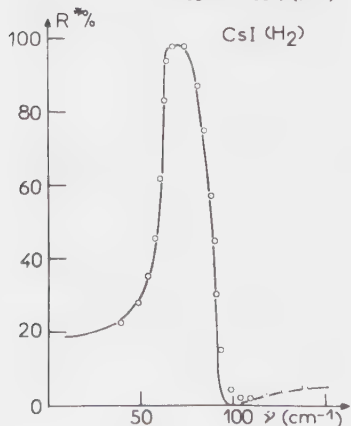
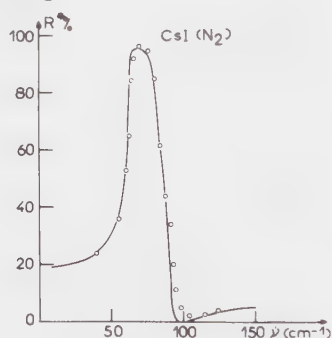
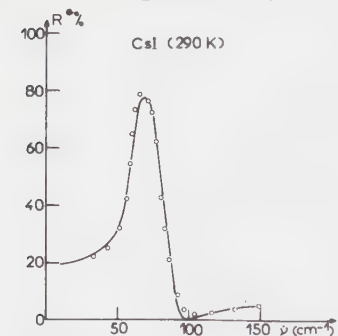


Figure 69-a,b,c : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion de l'iodure de césium à trois températures à l'aide de deux oscillateurs, (les cercles désignent les courbes expérimentales).

TABLERAU X : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de CsI à 290, 80 et 25 K.
Nos mesures par réflexion sont désignées par *, celles par transmission par **.

T (K)	Ref.	ν_1	ρ_1	δ_1	ν_2	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	ν (k max) cm^{-1}	
		cm^{-1}			cm^{-1}					Lorentz	Kramers Kronig
290	*	62	0,26	0,07	85	0,005	0,15	3,22	6,56	63	63
	**	62,1									
	(5)	62		0,057				3,03	5,65		
	(50)								6,59±0,03		
	(70)								5,7		
	(69)							2,96			
	(74)								5,65		
	(72)								6,45		
80	*	63,5	0,25	0,01	85	0,004	0,15	3,22	6,42	64	65,5
	(5)	65									
	(50)								6,39±0,03		
	(72)								6,30		
25	*	64,5	0,246	0,005	86	0,003	0,15	3,22	6,35	65	66
4,2	(5)	66		0,053							
	(73)								5,41		
1,5	(50)								6,32±0,03		

En ce qui concerne ϵ_{RO} , nos résultats concordent dans la limite de précision, avec ceux de Lowndes et de Dianov mais sont très différents de ceux déjà anciens des autres auteurs. On voit sur les Figures 70, 71, 72, 73 que les constantes optiques obtenues à partir des paramètres de Lorentz, sont très voisines de celles données par la méthode de Kramers-Kronig (Fig. 67 et 68). Les petits écarts proviennent sans doute

du peu de précision des déterminations du pouvoir réflecteur dans la région du minimum de réflexion.

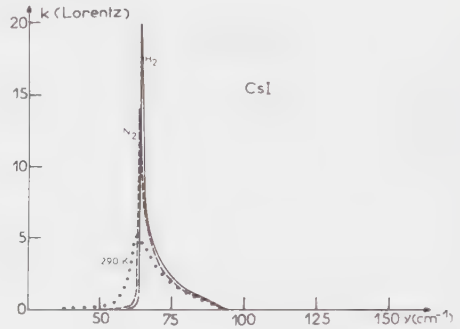
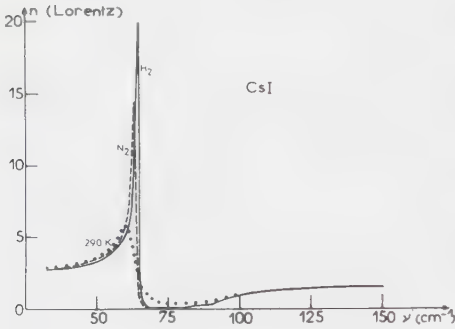


Figure 70 : Dispersion de l'indice de réfraction n de l'iodure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 71 : Dispersion de l'indice d'absorption k de l'iodure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

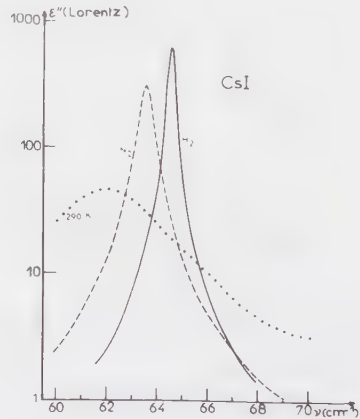
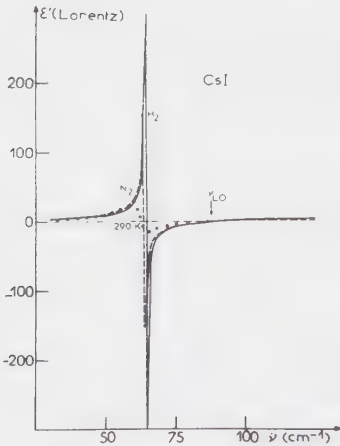


Figure 72 : Dispersion de la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique de l'iodure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 73 : Dispersion de la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique de l'iodure de césium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

II-5- CHLORURE DE THALLIUM. BROMURE DE THALLIUM. IODURE DE THALLIUM (75).

Les halogénures de thallium ont fait l'objet de deux études anciennes. L'une concerne la réflexion des chlorure, bromure et iodure (46), l'autre se rapporte à la transmission de couches minces de fluorure et de chlorure évaporés sur collodion (1). Deux études récentes ont porté sur la transmission à basse température, d'une part de couches minces dans la région du maximum d'absorption (5), d'autre part de lames épaisses dans l'infrarouge très lointain (47). Les résultats obtenus par ces divers auteurs ne sont pas toujours concordants. En ce qui concerne le pouvoir réflecteur, seul $TlCl$ a fait l'objet d'une nouvelle étude, mais à température ordinaire seulement (29 (76)). Rappelons que $TlCl$ et $TlBr$ cristallisent dans le système cubique centré (type $CsCl$). Il en est de même pour TlI mais à température supérieure à $140^{\circ}C$ (forme rouge). A température inférieure, nous n'avons observé que la forme jaune à structure orthorhombique.

II-5-1- Chlorure de thallium (75).

La Figure 74 donne le facteur de réflexion à 290 et 80 K dans le domaine compris entre 10 et 700 microns.

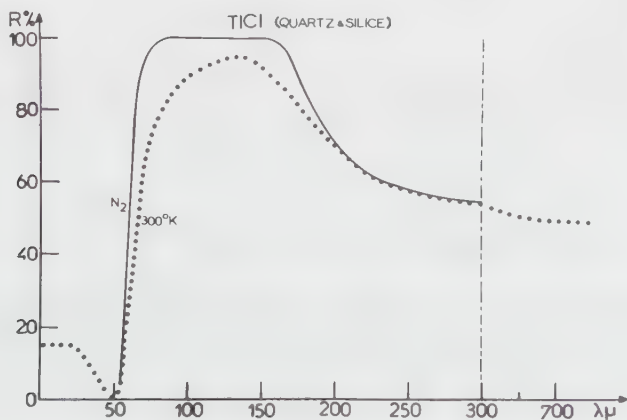


Figure 74 : Facteur de réflexion d'un monocristal de chlorure de thallium à deux températures pour un angle d'incidence de 15° .

La différence entre les courbes obtenues aux deux températures est moins grande que pour les halogénures alcalins (48). On notera le palier de 100 % de réflexion obtenu dès la température de l'azote liquide et qui s'étend de 90 à 180 microns environ. La bande de réflexion s'élargit ici quand on refroidit : il y a donc augmentation de la force de l'oscillateur principal. C'est un phénomène que nous rencontrons pour la première fois.

a) Analyse de Kramers-Kronig.

A partir des spectres de réflexion on déduit par la méthode de Kramers-Kronig les indices de réfraction n (Fig. 75) et d'absorption k (Fig. 76). On remarque qu'à la température de l'azote liquide n s'annule sur un grand domaine qui atteint près de 150 cm^{-1} .

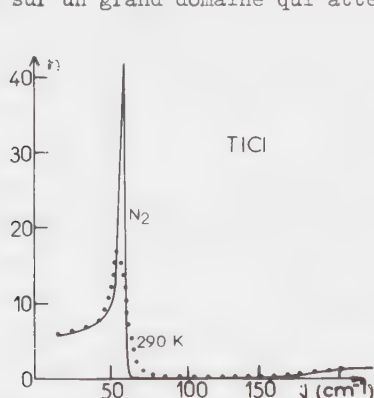


Figure 75 : Dispersion de l'indice de réfraction n du chlorure de thallium par l'analyse de Kramers-Kronig.

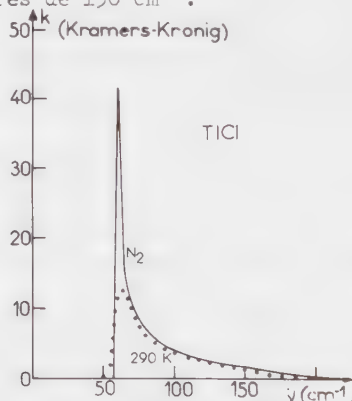


Figure 76 : Dispersion de l'indice d'absorption k du chlorure de thallium par l'analyse de Kramers-Kronig.

Les spectres d'absorption apparaissent très dissymétriques dès la température ordinaire ; par ailleurs l'intensité intégrée de la bande

$$I = \int_0^{\infty} k \, d\nu \approx \frac{2 \pi \rho_0 \nu_0}{n_{RV}} \text{ semble nettement augmenter lorsqu'on refroidit.}$$

Comme par ailleurs ν_0 croît, il en résulte que la force de l'oscillateur augmente. Ce comportement est évidemment lié à l'augmentation de ϵ_{RO} lorsque la température diminue.

b) Analyse de Lorentz.

Un seul oscillateur de fréquence $\nu_1 = 63 \text{ cm}^{-1}$ donne un facteur de réflexion théorique épousant parfaitement la courbe expérimentale R^* (ν) pour les hautes fréquences et pour celles qui sont inférieures à ν_0 . La discordance est frappante par contre dans la région intermédiaire et un deuxième résonnateur semble nécessaire pour retrouver de façon précise la courbe expérimentale (Fig. 77). La détermination des paramètres de cet oscillateur se fait par les procédés graphiques déjà employés; aussi la précision sur la fréquence de ce résonnateur est-elle médiocre. Nous n'avons pas en effet de repère précis sur la courbe expérimentale à l'exemple des structures apparentes avec les autres cristaux étudiés. A basse température, malgré le fait qu'il devienne plus faible, ce deuxième oscillateur perturbe tout autant le spectre dû au résonnateur principal. Les paramètres de dispersion figurent dans le Tableau XI.

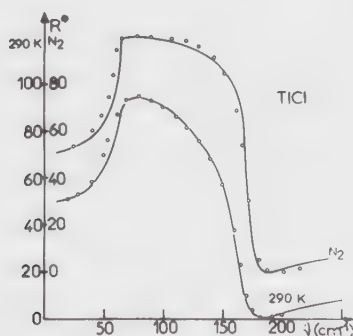


Figure 77 : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du chlorure de thallium à deux températures à l'aide de deux oscillateurs, (les cercles désignent les courbes expérimentales).

TABEAU XI : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de TlCl à 290 et 80 K. Nos mesures sont désignées par *.

T(K)	Ref.	ν_1	ρ_1	ν_1	ν_2	ρ_2	ϵ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	δ (k max) cm^{-1}	
		cm^{-1}			cm^{-1}					Lorentz	Kronig
290	*	63	2,20	0,08	120	0,05	0,6	4,4	32,7	64	63
	(5) (50)	63,2		0,25				5,1	32,5		
80	*	64	2,45	0,03	130	0,02	0,6	4,9	36,1	64	60
	(50)								35,9		
4,2	(5)	66		0,12							
1,5	(50)								37,6		

Nos valeurs de l'amortissement δ sont plus faibles que celles déterminées par Jones et al à partir de la transmission de films minces (5). C'est un fait que nous avons déjà rencontré pour les autres corps étudiés. La constante diélectrique statique ϵ_{RO} a fait récemment l'objet de mesures à plusieurs températures (50) et les valeurs que nous avons utilisées restent compatibles avec ces mesures dans la limite de leur précision. Par contre la valeur de la constante diélectrique dans le visible ϵ_{RV} est sensiblement différente de celle citée par Jones.

Il est à remarquer que la fréquence du deuxième oscillateur de dispersion (120 cm^{-1}) correspond assez sensiblement avec un maximum d'absorption secondaire (133 cm^{-1}) que semble présenter une lame mince de chlorure de thallium évaporé sur un support de mylar (75). Nous n'avons pas assez de renseignements pour conclure valablement.

Connaissant les paramètres de Lorentz, on détermine n (Fig. 78) et k (Fig. 79) à 290 et 80 K en assez bon accord avec les courbes

obtenues par la méthode de Kramers-Kronig.

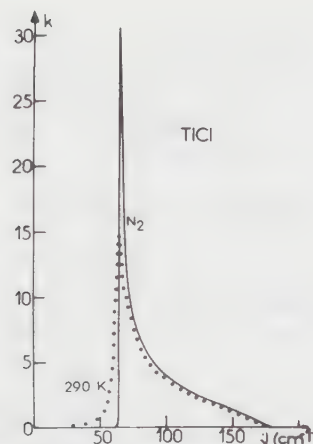
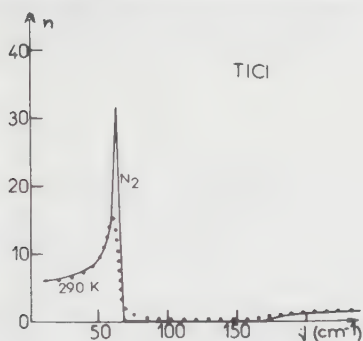


Figure 78 : Dispersion de l'indice de réfraction n du chlorure de thallium dans l'hypothèse de deux résonnateurs de Lorentz.

Figure 79 : Dispersion de l'indice d'absorption k du chlorure de thallium dans l'hypothèse de deux résonnateurs de Lorentz.

II-5-2- Bromure de thallium (75).

Le facteur de réflexion du bromure de thallium à 290 et 80 K (Fig. 80) présente les mêmes propriétés que celui du chlorure de thallium.

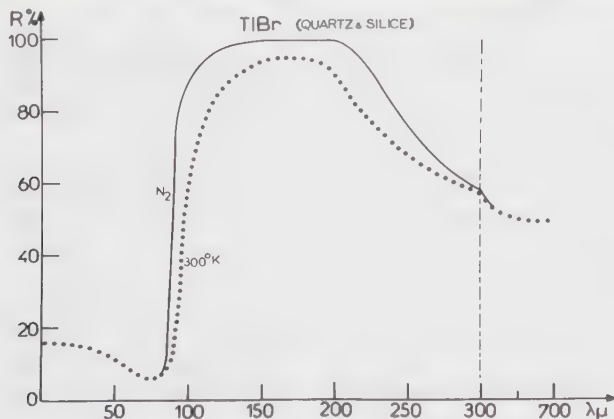


Figure 80 : Facteur de réflexion d'un monocristal de bromure de thallium à deux températures pour un angle d'incidence de 15° .

On y voit un palier de 100 % de réflexion s'étendant de 100 à 200 microns ce qui laisse présager des valeurs très faibles de l'amortissement. L'augmentation de la largeur de la bande de réflexion y est également apparente.

a) Analyse de Kramers-Kronig.

Les relations de Kramers-Kronig donnent les résultats de la Figure 81 en ce qui concerne l'indice de réfraction et de la Figure 82 pour l'indice d'absorption.

n est proche de zero entre 50 et 110 microns et sa valeur maximum est quatre fois plus grande à température de l'azote liquide qu'à 290 K.

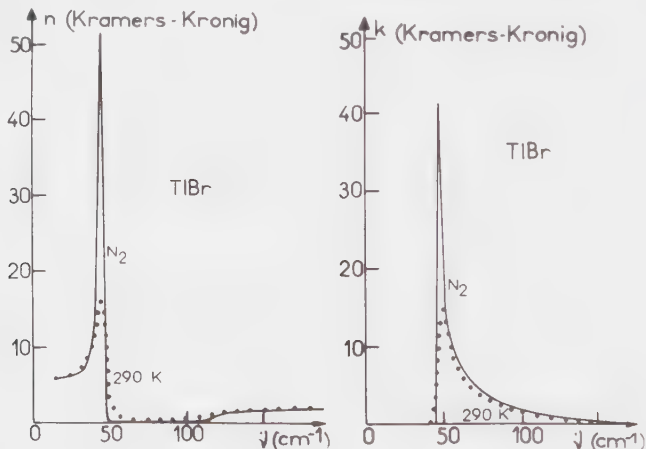


Figure 81 : Dispersion de l'indice de réfraction n du bromure de thallium par l'analyse de Kramers-Kronig.

Figure 82 : Dispersion de l'indice d'absorption k du bromure de thallium par l'analyse de Kramers-Kronig.

b) Analyse de Lorentz.

Un seul oscillateur, correspondant au mode transversal actif en infrarouge, ne suffit pas pour définir le spectre de réflexion expérimental. Un deuxième résonateur a été considéré dont la fréquence correspond à un processus d'addition de phonons et qui a été déterminé à $137,5 \text{ cm}^{-1}$ par diffraction de neutrons (77). L'ajustement des courbes devient alors très bon, sauf toutefois dans la région du minimum de

réflexion (Fig. 83). Les paramètres employés pour ces deux résonnateurs sont rassemblés dans le Tableau XII.

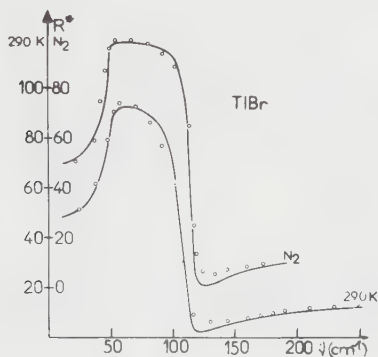


Figure 83 : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du bromure de thallium à deux températures à l'aide de deux oscillateurs (les cercles désignent les courbes expérimentales).

La fréquence ν_1 de l'oscillateur principal correspond bien avec les valeurs de Jones déterminées par la transmission d'un film mince et celles de Cowley par diffraction des neutrons. La concordance est aussi bonne à basse température.

En ce qui concerne l'amortissement, nos résultats sont sensiblement plus faibles que ceux de Jones. La constante diélectrique statique ϵ_{RO} est pratiquement identique à la détermination de Lowndes.

L'utilisation des deux oscillateurs ainsi définis conduit à la détermination des constantes optiques : $n(\nu)$ et $k(\nu)$, Figures 84 et 85, tout à fait identiques aux résultats de l'analyse de Kramers-Kronig.

TABEAU XII : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de TlBr à 290 et 80 K. Nos mesures sont désignées par *.

T(K)	Ref.	ν_1 cm ⁻¹	ρ_1	δ_1	ν_2 cm ⁻¹	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	ν (k max) cm ⁻¹ Lorentz Kramers Kronig	
290	*	47,5	1,98	0,10	137,5	0,02	0,5	5,4	30,6	48,5	49,5
	(5)	47,8									
	(77)	47,3		0,17							
	(50)			30,4							
80	*	46,3	2,21	0,02	137,5	0,01	0,5	5,6	33,6	47	46,5
	(77)	46,3									
	(50)			33,8							
4,2	(5)	47,2				0,095					
1,5	(50)								35,1		

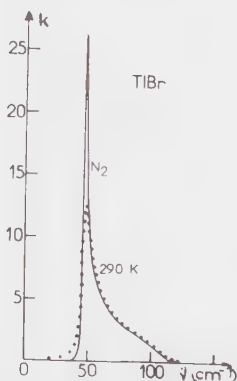
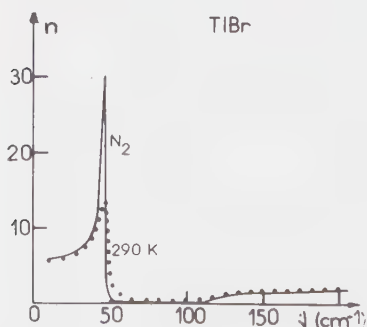


Figure 84 : Dispersion de l'indice de réfraction n du bromure de thallium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 85 : Dispersion de l'indice d'absorption k du bromure de thallium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

II-5-3- Iodure de thallium (75) -

La Figure 86 donne le facteur de réflexion de l'iodure de thallium à 290 et 80 K. La largeur de la bande de réflexion est plus faible que celle des deux autres halogénures, mais le maximum d'intensité réfléchi atteint également 100 %.

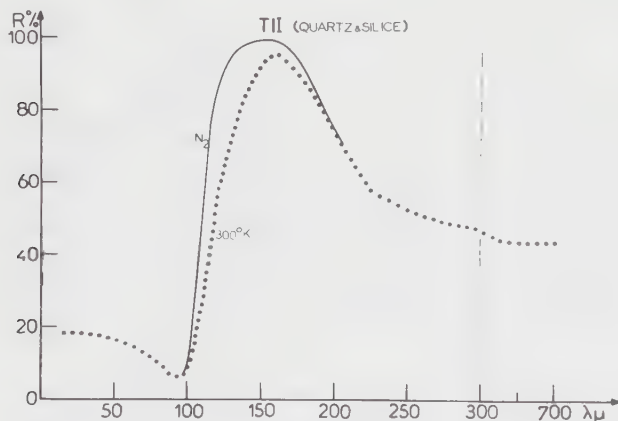


Figure 86 : Facteur de réflexion d'un monocristal d'iodure de thallium à deux températures pour un angle d'incidence de 15° .

a) Analyse de Kramers-Kronig.

L'analyse du facteur de réflexion donne les résultats de la Figure 87 pour l'indice de réfraction et de la Figure 88 pour l'indice d'absorption.

b) Analyse de Lorentz.

Deux résonnateurs sont nécessaires pour définir le facteur de réflexion expérimental. La fréquence de l'oscillateur principal définit à 51 cm^{-1} le mode transverse optique. Les formules de dispersion employées avec les paramètres du Tableau XIII donnent une courbe $R^*(\nu)$ théorique en bonne concordance avec les résultats expérimentaux (Fig. 89).

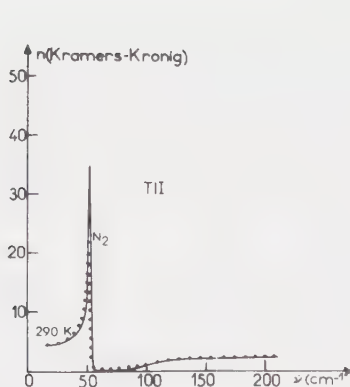


Figure 87 : Dispersion de l'indice de réfraction n de l'iodure de thallium par l'analyse de Kramers-Kronig.

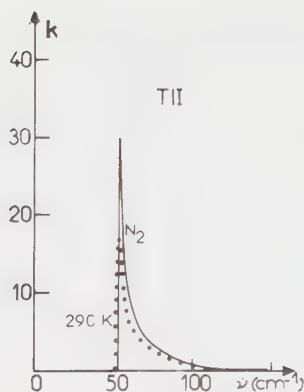


Figure 88 : Dispersion de l'indice d'absorption k de l'iodure de thallium par l'analyse de Kramers-Kronig.

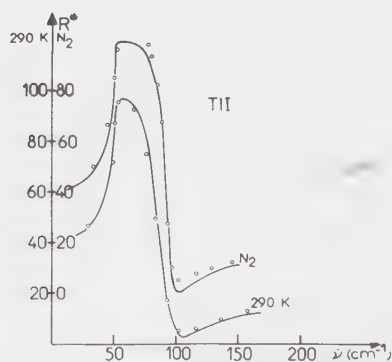


Figure 89 : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion de l'iodure de thallium à deux températures à l'aide de deux oscillateurs (les cercles désignent les courbes expérimentales).

TABLEAU XIII : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de TII à 290 et 80 K. Nos mesures sont désignées par *.

T (K)	Ref.	ν_1 cm ⁻¹	ρ_1	δ_1	ν_2 cm ⁻¹	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	ν (k max) cm ⁻¹	
										Lorentz	Kramers Kronig
290	*	51	1,12	0,02	90	0,05	0,5	6,1	20,9	51	53
	(5)	52		0,13							
	(78)								30		
80	*	52	1,12	0,02	90	0,001	0,5	6,1	20,9	52	53
4,2	(5)	54		0,072							

Le deuxième résonnateur a une fréquence assez mal définie. Nous l'avons située à 90 cm⁻¹. La force de cet oscillateur diminue fortement quand on refroidit le cristal, à tel point que l'influence de ce résonnateur est très faible à température de l'azote liquide. Les Figures 90 et 91 donnent respectivement l'indice de réfraction et l'indice d'absorption.

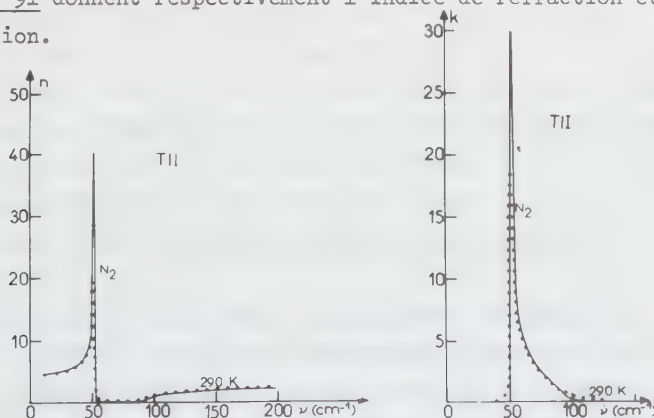


Figure 90 : Dispersion de l'indice de réfraction n de l'iodure de thallium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 91 : Dispersion de l'indice d'absorption k de l'iodure de thallium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

II-6- SELENIURE DE ZINC. TELLURURE DE ZINC. SELENIURE DE CADMIUM (42).

Ces composés semi-conducteurs du type II-VI ont fait l'objet de plusieurs études tant par absorption ou réflexion dans l'infrarouge, que par diffusion Raman. Citons d'abord un travail général de Mitsuishi et al sur leur absorption en suspension dans le polyéthylène (79), et sur leurs spectres de réflexion (80) à température ordinaire et à celle de l'azote liquide. Ensuite, les spectres Raman de ZnSe, et ZnTe obtenus récemment à température ordinaire (81).

Citons enfin des travaux plus spécialisés. En ce qui concerne ZnSe, une étude déjà ancienne (82) par réflexion, à température ordinaire qui ne s'étendait malheureusement pas suffisamment dans l'infrarouge lointain, reprise récemment par Mitra (83), mais encore à température ordinaire, a conduit à des interprétations intéressantes. Elle faisait intervenir des combinaisons à plusieurs phonons (83) (84) (85). En ce qui concerne CdSe, il faut citer le travail de Geick et al (86) en lumière polarisée, à 80 et 300 K, et l'étude approfondie de Barker sur des cristaux mixtes CdSe-CdS (87). Par ailleurs, les constantes diélectriques de ZnSe (82) (88) (89) (90), ZnTe (89) et CdSe (87) ont été mesurées récemment, ainsi que les indices de réfraction de ZnSe (82) (88), ZnTe (91) et CdSe (87).

Les techniques s'étant améliorées, il était maintenant possible d'obtenir le spectre de réflexion de ZnSe et ZnTe non seulement à basse température, mais avec une précision meilleure que celle des spectres publiés à température ordinaire. Par ailleurs, des mesures de transmission à basse température pour ZnSe étaient également souhaitables puisqu'on ne disposait que des mesures toute récentes de Mitra (83), à la température ordinaire et à celle de l'azote liquide seulement.

Les spectres de réflexion de ZnSe, ZnTe, CdSe avaient déjà été étudiés au laboratoire, à diverses températures. Toutefois la précision des mesures a pu être améliorée en utilisant davantage de réseaux disperseurs, chacun étant réservé pour un domaine spectral étroit où ses caractéristiques sont optimums, mais les mesures ne sont pas encore assez

précises pour détecter une variation de ϵ_{RV} ou ϵ_{RO} avec la température dans le cas de ces trois composés.

Nous avons utilisé un polycristal pour l'étude de CdSe et nous n'avons disposé que de poudres comprimées dans le cas de ZnSe et ZnTe. Pour ZnSe il s'agit d'un produit fritté à très belle surface, commercialisé par KODAK sous le nom d'Irtran 4. Pour ZnTe il s'agit de pastilles réalisées au laboratoire. Il faut constater que le pouvoir réflecteur est beaucoup moins bon comme cela avait été montré pour ZnSe (59) en comparant directement la forme frittée (Irtran 4) et la pastille.

II-6-1- Sélénure de zinc (42).

La Figure 92 donne le spectre de réflexion de l'Irtran 4 à deux températures, le pouvoir réflecteur de la surface est comparé à celui d'un miroir de verre aluminé.

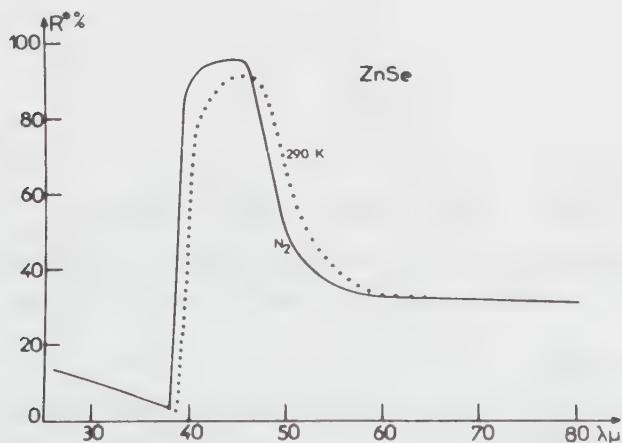


Figure 92 : Facteur de réflexion du sélénure de zinc sous forme frittée, à deux températures, pour un angle d'incidence de 15° .

a) Analyse de Kramers-Kronig.

On sait que la valeur que l'on adopte pour le minimum de R^* affecte tout le spectre. A la température ordinaire, et à celle de l'azote liquide, nous prenons ici $R_{\min}^* = 2,5$ et 3% respectivement, contrairement à la valeur adoptée (5 et 6%) dans un travail précédent (59). On voit sur la Figure 93 que l'avance de phase à la réflexion θ ne dépasse guère 2 radians ; sur la Figure 94 on voit que n reste sensiblement nul sur un palier d'environ 30 cm^{-1} , ce qui explique que R^* y est sensiblement égal à 100% et sur la Figure 95 que l'indice d'absorption k ne dépasse pas 8 à température ordinaire et 11 à 80 K .

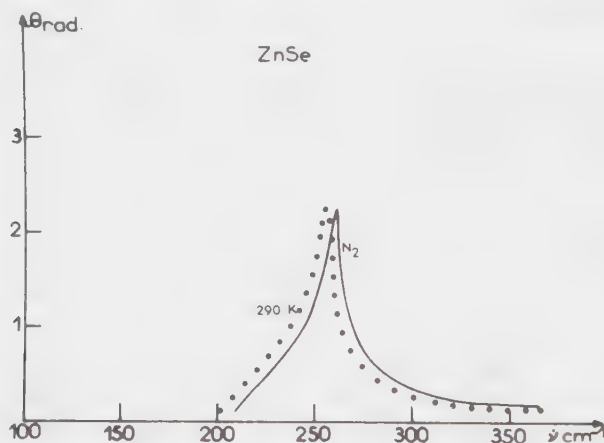


Figure 93 : Déphasage θ à la réflexion du sélénure de zinc en fonction de la fréquence pour deux températures différentes.

b) Analyse de Lorentz.

Une seule résonnance suffit pour retrouver de façon très satisfaisante (Fig. 96a et 96b) les courbes de réflexion à température ordinaire et à celle de l'azote liquide. Le Tableau XIV rassemble les paramètres du résonnateur de Lorentz.

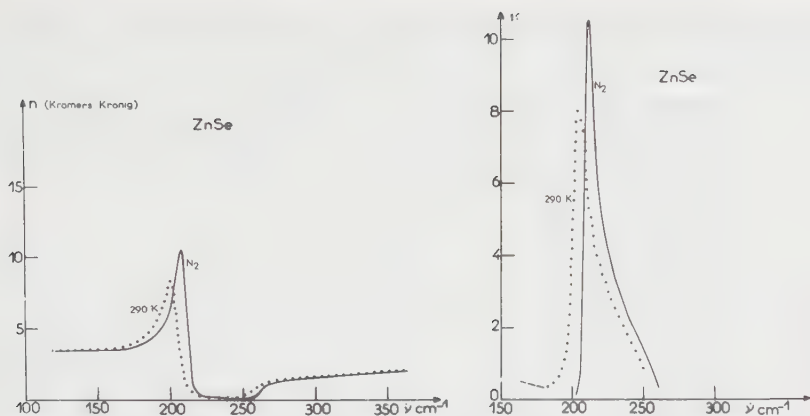


Figure 94 : Dispersion de l'indice de réfraction n du sélénure de zinc par l'analyse de Kramers-Kronig.

Figure 95 : Dispersion de l'indice de réfraction k du sélénure de zinc par l'analyse de Kramers-Kronig.

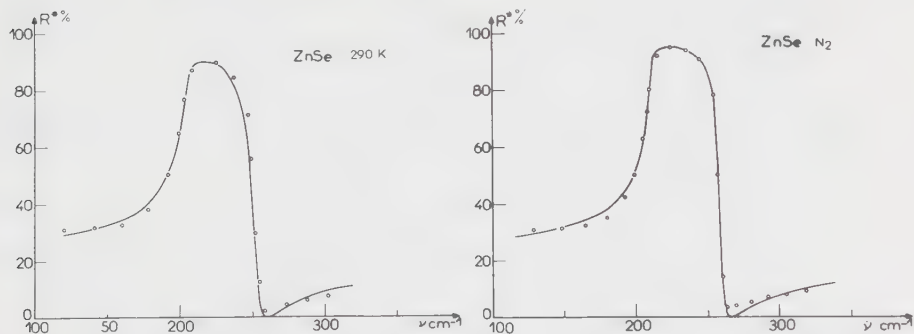


Figure 96-a,b : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du sélénure de zinc à deux températures, à l'aide d'un oscillateur, (les cercles désignent les courbes expérimentales).

TABLEAU XIV: Paramètres d'un résonnateur de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de ZnSe à 290 et 80 K (nos mesures par transmission sont désignées par * et nos mesures par réflexion par **, celles de la littérature par des nombres correspondant à la bibliographie).

T (K)	Ref.	ν_1 (cm^{-1})	ρ	δ	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	ν (k max) cm^{-1}	
							Lorentz	Kramers Kronig
290	*	204						
	**	204,2	0,262	0,022	6,3	9,6	204,5	205
	(80)	207	0,175	0,018	5,4	7,6		
	(83)	209	0,187	0,035	6,1	9,2		
	(79)	215						
	(81)	204						
	(88-89)		0,258		5,86	9,1		
	(90)				6,3			
80	**	210,8	0,257	0,010	6,3	9,53	212	212
	(80)	211	0,175	0,010	5,4	7,6		

Nous y avons aussi porté les résultats de Mitra (83), de Mitsuishi (79) (80) et de Krauzman en diffusion Raman (81).

Les valeurs que nous avons utilisées pour ϵ_{RV} sont nettement plus grandes que celles correspondant au palier vers 10μ que présente l'indice de réfraction publié par Kodak pour l'Irtran 4 (88). Lorsqu'on veut diminuer ϵ_{RV} en laissant ρ et ν_1 constants, l'aile de haute fréquence s'élargit vers les fréquences les plus élevées.

Ayant les paramètres de l'oscillateur de Lorentz, on détermine n (Fig. 97), k (Fig. 98), ϵ' (Fig. 99) et ϵ'' (Fig. 100) à 290 et 80 K. Les valeurs maximums de n et k sont un peu plus grandes que dans l'analyse de Kramers-Kronig, le maximum de k s'observe sensiblement pour les mêmes fréquences.

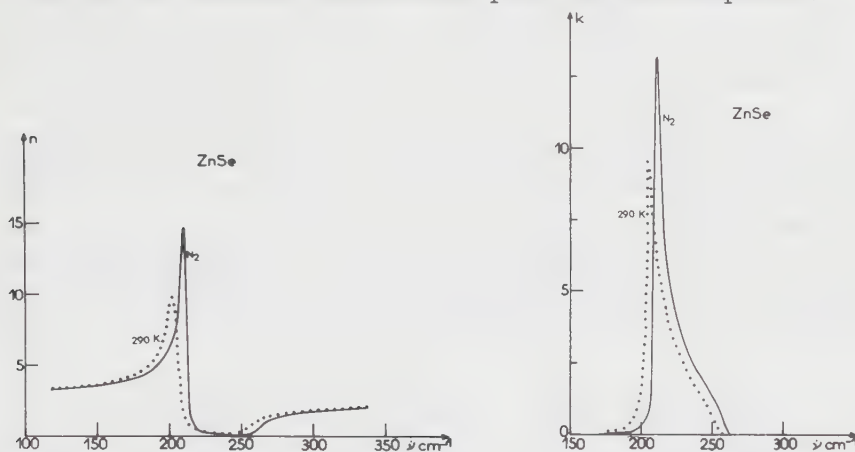


Figure 97 : Dispersion de l'indice de réfraction n du sélénure de zinc dans l'hypothèse d'un oscillateur de Lorentz.

Figure 98 : Dispersion de l'indice d'absorption k du sélénure de zinc dans l'hypothèse d'un oscillateur de Lorentz.

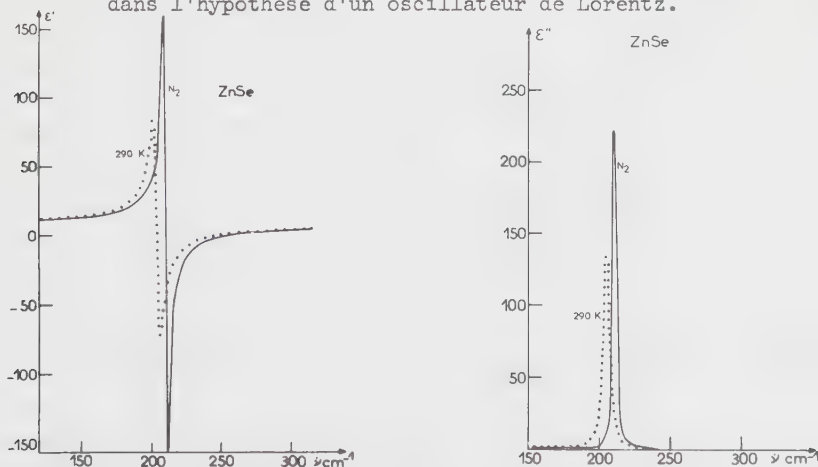


Figure 99: Dispersion de la partie réelle ϵ' de la constante diélectrique du sélénure de zinc dans l'hypothèse d'un oscillateur de Lorentz.

Figure 100: Dispersion de la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique du sélénure de zinc dans l'hypothèse d'un oscillateur de Lorentz.

Supertransmission d'une lame d'Irtran 4 (ZnSe).

La Figure 101 représente la transmission d'une part de couches minces de ZnSe évaporé et déposé sur CsI et d'autre part d'une lame de 2 mm à 290 K, et aux températures de l'azote et de l'hydrogène liquides. Les Irtran sont mauvais conducteurs de la chaleur, et pour les spectres de transmission à basse température, l'échantillon est inséré entre deux lames de quartz. On voit qu'à la température de l'hydrogène liquide, la supertransmission s'établit vers 50 microns, c'est-à-dire immédiatement après la fréquence Transversale Optique correspondant à un vecteur d'onde $q = 0$. La bande fondamentale correspondant à la couche mince se situe à 204 cm^{-1} en très bon accord avec les mesures par réflexion.

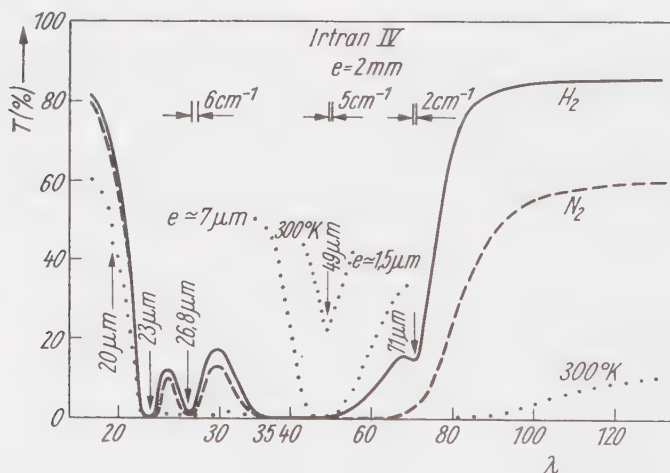


Figure 101 : Transmission de plusieurs lames d'Irtran 4 d'épaisseurs différentes, à deux températures.

L'absorption à basse température, provenant de processus d'addition à préciser, se réduit essentiellement à une bande à 71μ , dans l'aile de basses fréquences, et trois bandes à 20μ (500 cm^{-1}), 23μ (435 cm^{-1}) et $26,8 \mu$ (374 cm^{-1}) dans l'aile des hautes fréquences.

La première n'apparaît que sous la forme d'un point d'inflexion. D'autres bandes sont décrites par Aven (82) à 590 et 306 cm^{-1} , et par Mitra (83) à 268 - 292 - 303 - 318 - 334 - 351 - 412 - 444 - 530 - 580 et 612 cm^{-1} , mais nous ne les avons pas observées. Dans le Tableau XV nous avons toutefois reporté la bande à 412 cm^{-1} particulièrement intense dans les spectres de Mitra.

TABLEAU XV : Bandes secondaires d'absorption de ZnSe (nos mesures sont indiquées par *).

Référence	T (Kelvin)	Fréquences observées (cm^{-1})					
*	290	500	435	374			
	15		435	374		141	
(83)	290		432	366	412	140	
	80				420	140	
*	interpretation	LO + TO + TA	LO + TO	LO + LA	2 TO	2 TA	

Du côté des basses fréquences, la bande à 71 μ (141 cm^{-1}) ne peut faire intervenir que deux phonons de très basses fréquences, et correspond sans doute à 2 TA. Nous avons déjà observé cet harmonique dans CuCl (92). D'où TA = 70,5 cm^{-1} . Du côté des hautes fréquences, les bandes les plus intenses décrites dans la littérature pour ZnS, InSb, etc. correspondent à 2 TO, LO + TO, LO + LA et 2 LA. Par ailleurs, des bandes plus faibles peuvent résulter de combinaisons à 3 phonons, par exemple LO + TO + TA (500 cm^{-1}).

Nous essaierons d'interpréter la bande à 435 cm^{-1} comme LO + TO ; la bande à 374 cm^{-1} comme LO + LA et la bande à 420 cm^{-1} comme 2 TO, d'où trois équations à trois inconnues. On obtient LA = 149 cm^{-1} ; TO = 210 cm^{-1} ; LO = 225 cm^{-1} .

La dispersion serait importante sur la branche Longitudinale Optique, en bon accord avec ce qui est décrit pour des composés de même

structure comme GaAs (93), et quasi négligeable sur la branche Transversale Optique, comme dans le cas de GaAs. On peut alors calculer LO + TO + TA = 505,5 cm⁻¹ à 15 K, en bon accord avec le point d'inflexion observé à 500 cm⁻¹ à la température ordinaire.

Ayant les fréquences caractéristiques des quatre branches à la limite de la zone de Brillouin, nous avons essayé de calculer $\sum_i \omega_i^2$ en ce point, et de comparer cette valeur à la somme des carrés des fréquences TO et LO pour q = 0 : $\sum_i v_i^2 = 1,56.10^5 \text{ cm}^{-2}$; pour q_{Max} : $\sum_i v_i^2 = 1,71.10^5 \text{ cm}^{-2}$.

La Figure 102 représente l'allure des courbes de dispersion de ZnSe à la température de l'hydrogène liquide. Elle demandera à être précisée par le calcul, la diffusion des neutrons, ou tout au moins la connaissance des pentes à l'origine, à partir de mesures acoustiques ou élastiques.

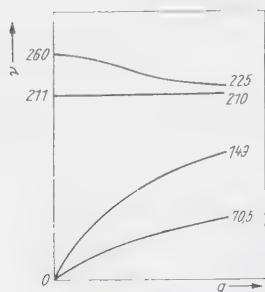


Figure 102 : Courbes de dispersion du sélénure de zinc à la température de l'hydrogène liquide.

II-6-2- Tellure de zinc (42) -

Les Figures 103 et 104 donnent, par des points cerclés, le facteur de réflexion que nous avons observé. Les Figures 105 et 106 donnent les résultats de l'analyse de Kramers-Kronig et nous avons reporté (courbe en trait plein) sur les Figures 103 et 104 le facteur de réflexion calculé dans l'hypothèse d'un oscillateur de Lorentz. Les Figures 107 et 108 donnent respectivement les indices de réfraction et d'absorption calculés à partir de l'hypothèse de Lorentz. L'analyse de Kramers-Kronig redonne ici des courbes de dispersion pour n et k très proches de celles déjà publiées (60) et l'analyse de Lorentz les confirme. Le Tableau XVI rassemble les paramètres utilisés.

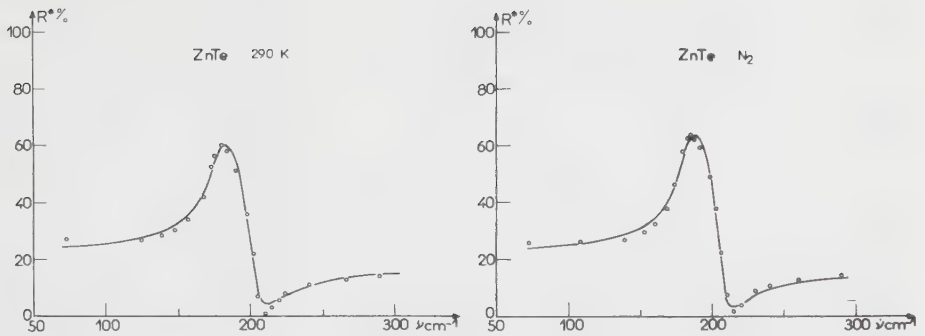


Figure 103 : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du tellure de zinc à la température ordinaire à l'aide d'un oscillateur, (les cercles désignent la courbe expérimentale).

Figure 104 : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du tellure de zinc à la température de l'azote liquide à l'aide d'un oscillateur, (les cercles désignent la courbe expérimentale).

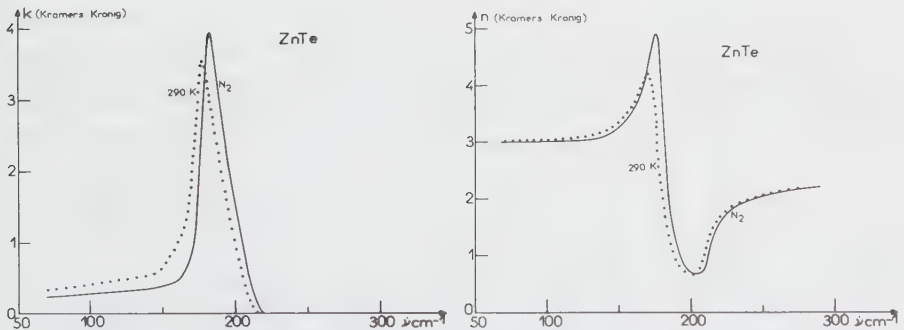


Figure 105 : Dispersion de l'indice d'absorption k du tellure de zinc par l'analyse de Kramers-Kronig.

Figure 106 : Dispersion de l'indice de réfraction n du tellure de zinc par l'analyse de Kramers-Kronig.

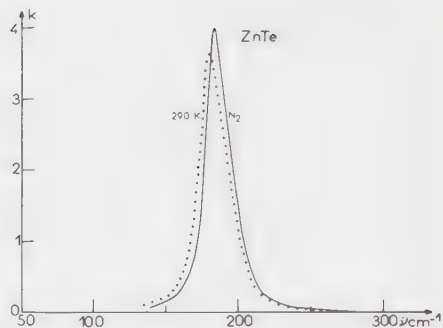
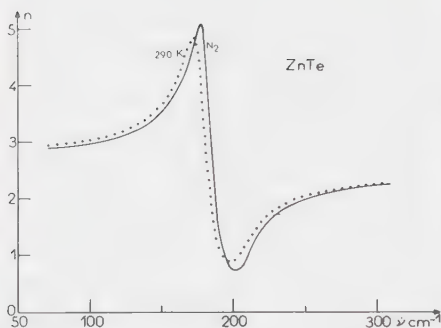


Figure 107 : Dispersion de l'indice de réfraction n du tellurure de zinc dans l'hypothèse d'un oscillateur de Lorentz.

Figure 108 : Dispersion de l'indice d'absorption k du tellurure de zinc dans l'hypothèse d'un oscillateur de Lorentz.

TABLEAU XVI : Paramètres d'un résonnateur de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de ZnTe à 290 et 80 K (nos mesures sont indiquées par *).

T (K)	Ref.	$\dot{\nu}_1$ (cm^{-1})	ρ	δ	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	$\dot{\nu}$ (k max) cm^{-1}	
							Lorentz	Kramers Kronig
290	*	177	0,164	0,075	6,2	8,3	180	177
	(80)	177	0,19	0,017	6,7	9,1		
	(79)	190						
	(81)	177						
	(89)					10,1		
	(91)				7,2			
	(94)					18,6		
80	*	180,7	0,157	0,003	6,1	8,3	181	181
	(80)	180	0,19	0,013	6,7	9,1		

Nos résultats sont en bon accord avec Mitsuishi pour ν_1 , ρ et ϵ_{RV} , mais différent beaucoup pour δ du fait du mauvais pouvoir réflecteur de la surface que nous avons considérée (pastille et non cristal). Ils sont en parfait accord avec les données Raman récentes quant à la position de ν_1 à 177 cm^{-1} .

II-6-3- Séléniure de cadmium -

Contrairement au précédent, ce cristal est du type Wurtzite. On attend donc deux fréquences actives en infrarouge. Dans un travail récent, Barker a montré qu'elles n'étaient séparées que par 3 cm^{-1} , et ici, où le cristal présentait plusieurs macles, nous négligerons cet effet.

Les points cerclés des Figures 109 et 110 indiquent le facteur de réflexion observé à 290 et 80 K. Les Figures 111 et 112 donnent les constantes optiques obtenues par la méthode de Kramers-Kronig. Les Figures 109 et 110 montrent qu'à l'aide de deux oscillateurs de Lorentz, on peut construire (courbe en trait plein) un facteur de réflexion qui correspond très sensiblement aux points observés. Le Tableau XVII rassemble les paramètres de Lorentz correspondant d'une part à nos mesures (*), d'autre part à celles de Mitsuishi (80) et de Barker (87). Nous avons aussi porté les mesures de Mitsuishi par transmission (79). Dans ce dernier cas, il s'agissait de poudre dispersée dans du polyéthylène et la fréquence du maximum d'absorption est là encore nettement plus grande.

Les Figures 113 et 114 donnent les constantes optiques n et k obtenues par l'analyse de Lorentz.

Au point de vue expérimental, il est intéressant de noter que le maximum de réflexion tant dans nos spectres, que dans ceux de Mitsuishi et de Barker, présente une structure. Toutefois, le pic de plus grande réflexion chez ces derniers auteurs se situe du côté des plus courtes longueurs d'onde et ce n'est qu'à 15 K que Barker retrouve une structure analogue à celle que nous observons tant à 290 qu'à 80 K.

Rappelons que Barker (87) a montré qu'elle ne dépendait pas de la façon dont la surface est préparée mais que toutefois un décapage chimique de la surface augmentait la réflexion.

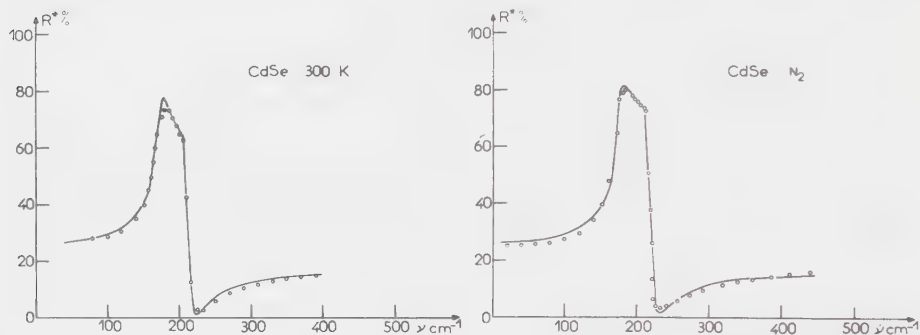


Figure 109 : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du sélénium de cadmium à température ordinaire à l'aide de deux oscillateurs (les cercles désignent les courbes expérimentales).

Figure 110 : Analyse de Lorentz du facteur de réflexion du sélénium de cadmium à température de l'azote liquide à l'aide de deux oscillateurs (les cercles désignent les courbes expérimentales).

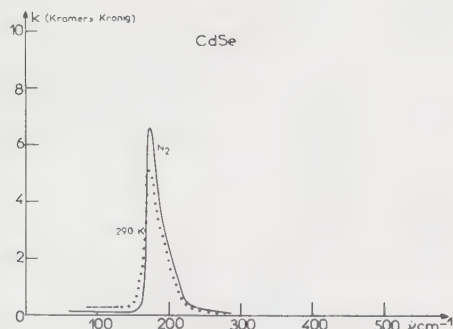
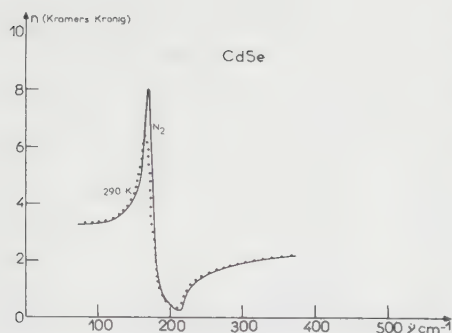


Figure 111 : Dispersion de l'indice de réfraction n du sélénure de cadmium par l'analyse de Kramers-Kronig.

Figure 112 : Dispersion de l'indice d'absorption k du sélénure de cadmium par l'analyse de Kramers-Kronig.

TABEAU XVII : Paramètres de deux résonnateurs de Lorentz permettant d'expliquer le facteur de réflexion de CdSe à 290, 80 et 15 K. Nos mesures sont désignées par *.

T (K)	Ref.	$\dot{\nu}_1$ cm ⁻¹	ρ_1	δ_1	$\dot{\nu}_2$ cm ⁻¹	ρ_2	δ_2	ϵ_{RV}	ϵ_{RO}	$\dot{\nu}(k \text{ max})$ cm ⁻¹	
										Lorentz	Kramers Kronig
290	*	171,1	0,266	0,052	189,6	0,01	0,07	6	9,35	173	172
	(80)	167	0,289	0,040				5,70	9,4		
	(87)	168//	0,287	0,05	178	0,006	0,03	6,1	9,72		
	(87)	171⊥	0,262	0,04	180	0,04	0,02	6,1	9,4		
	(79)	185									
80	*	174,7	0,263	0,037	185,6	0,020	0,13	6	9,31	175	174
15	//	170	3,5	0,012	178	0,006	0,012	6			
	⊥	173,5	3,18	0,06	180	0,004	0,015	6,1			

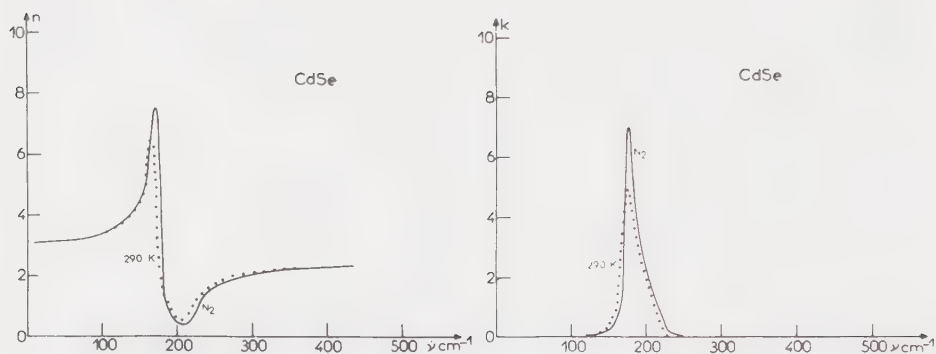


Figure 113 : Dispersion de l'indice de réfraction n du sélénure de cadmium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

Figure 114 : Dispersion de l'indice d'absorption k du sélénure de cadmium dans l'hypothèse de deux oscillateurs de Lorentz.

C'est cette structure qui nous a conduit à considérer deux oscillateurs de Lorentz de fréquences ν_1 et ν_2 pour expliquer le spectre de réflexion. Barker a montré que cette structure provenait de traces de soufre. Les cristaux les plus purs de CdSe qu'on peut se procurer contiennent 1,5 % de CdS et l'analyse des vibrations du cristal mixte conduit à prévoir huit fréquences fondamentales pour chacune des polarisations, $E // C$ et $E \perp C$. En fait pour chacune des polarisations, seules trois de ces oscillations ont une force notable, et nos résultats montrent qu'en utilisant les deux plus fortes, on peut très sensiblement retrouver le spectre de réflexion expérimental. Barker a toutefois dû utiliser une troisième fréquence voisine de celle de CdS pour expliquer un maximum secondaire situé vers 280 cm^{-1} ; Dans la région qui nous a intéressés, nos points expérimentaux correspondent beaucoup mieux à la courbe théorique faisant intervenir deux oscillateurs, que dans le travail de Barker (Fig. 7 et 8, ref. 87).

Barker explique d'ailleurs ses difficultés, et il n'arrive

à retrouver ses courbes expérimentales qu'à 15 K (Fig. 9 et 10, ref. 87) où le pic de plus grande amplitude se retrouve comme dans nos spectres du côté des grandes longueurs d'onde. Il se pourrait que ses spectres expérimentaux à 300 K soient altérés systématiquement. Les effets de surface, par exemple, pourraient être plus importants que prévu.

TROISIEME PARTIE
=====

TRANSMISSION
=====

PROPRIETES OPTIQUES DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN ET A BASSES
TEMPERATURES DE DEUX CRISTAUX IONIQUES A PARTIR DE LEURS
SPECTRES DE TRANSMISSION

CHAPITRE I

=====

DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

=====

Les spectres de transmission ont été étudiés sur deux spectromètres différents. L'un de faibles dimensions, a été utilisé pour les études à température ordinaire et à celle de l'hélium liquide. Il a déjà été présenté antérieurement, aussi nous ne reviendrons pas sur sa description (95) (96) (97).

L'autre spectromètre, de grandes dimensions, a servi uniquement pour les expériences nécessitant une grande résolution. Nous le présentons rapidement, préférant insister sur le récepteur à antimoine d'indium qui y a été adapté et qui pourra conduire à des progrès certains dans la détection des très grandes longueurs d'onde et les études à très basse température (1,5 K).

I-1- SPECTROMETRE DE GRANDES DIMENSIONS, A HAUTE RESOLUTION.

Le spectromètre, du type Ebert Fastie, a été construit au laboratoire pour permettre les études par transmission. Son domaine d'investigation qui s'étend de 40 à 700 microns est couvert à l'aide de trois réseaux disperseurs de pas différents (125 μ , 375 μ et 500 μ). Le récepteur utilisé est un appareil pneumatique de Golay qui a été remplacé dernièrement par un détecteur à antimoine d'indium.

La Figure 115 donne un schéma général du spectromètre. Les miroirs M_1 et M_8 sont elliptiques, de distances focales $f_1 = 18$ cm et $f_2 = 108$ cm. M_4 et M_5 sont sphériques ($f = 900$ mm). Avec des fentes F de largeur $e = 10$ mm, on peut travailler avec une constante de temps $T = 30$ secondes et atteindre une limite de résolution inférieure à $0,4\text{cm}^{-1}$ (Figure 117) (98).

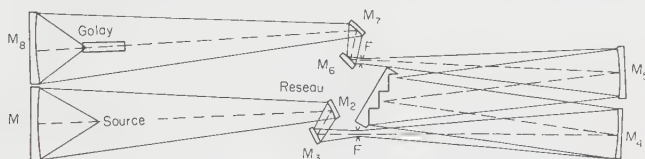


Figure 115 : Plan du spectromètre.

La Figure 116 montre l'entraînement du réseau disperser. L'arbre fileté (A) entraîne par sa rotation l'écrou (B) qui ne peut pas tourner et porte un teton fixe servant à pousser le levier (C) autour de son axe.

Le réseau disperser est solidaire du levier (C) et tourne en fonction du temps t suivant la loi d'entraînement :

$$\text{tg } \theta = \frac{k t}{a} + \frac{L}{a},$$

d'où l'angle d'incidence i sur le réseau ; $i = \theta + \alpha + \beta$,

$$i = \text{Arc tg } \left(\frac{k t + L}{a} \right) + \alpha + \beta.$$

β étant l'angle du rayon incident et de la normale issue de O à la vis d'entraînement (fixe par construction), α l'angle entre la normale au réseau et le bras de levier d'entraînement peut varier arbitrairement par rotation manuelle du réseau sur son support.

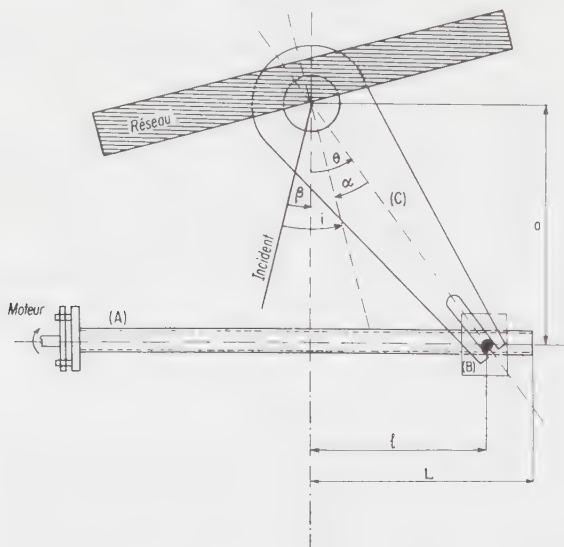


Figure 116 : Dispositif d'entraînement du réseau disperseur.

La Figure 117 montre que les bandes d'interférences d'une lame de quartz d'épaisseur 2,03 mm apparaissent dès 100 microns. La limite de résolution y est donc nettement inférieure à 1 cm^{-1} . L'indice de réfraction du quartz a pu être calculé dans ce domaine : $n = 2,11 \pm 0,01$. On a pu également déterminer avec grande précision la position des bandes d'absorption du quartz (77,6 μ) et de la vapeur d'eau (52,2 à 160 μ).

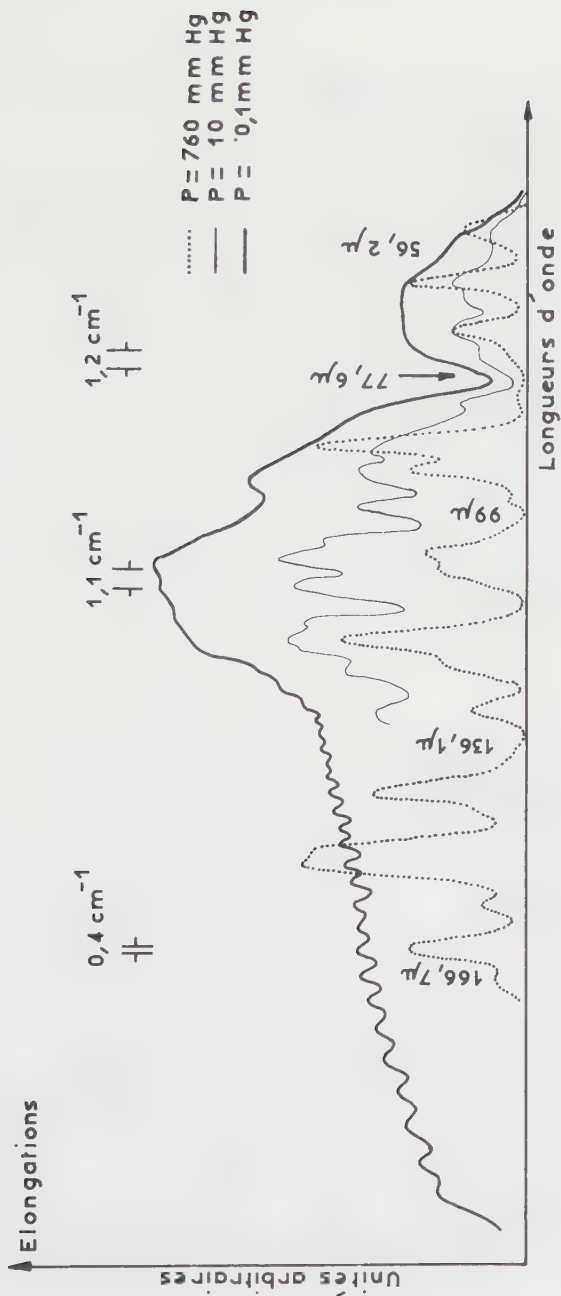


Figure 117 : Spectre d'absorption de la vapeur d'eau en fonction de la pression. Les bandes d'interférences de la lame de quartz apparaissent pour une pression P égale à 0,1 mm Hg.

I-2- RECEPTEUR A ANTIMONIURE D'INDIUM.

I-2-1- Principe du récepteur -

Dans un semiconducteur, lorsqu'un électron absorbe l'énergie d'un photon il peut avoir assez d'énergie pour passer de la bande de valence à la bande de conduction. Il est libre de se mouvoir ainsi que le trou qu'il laisse alors derrière lui dans la bande de valence. La conductivité du matériau va augmenter : c'est ce phénomène qu'on appelle la photoconductivité intrinsèque.

En introduisant des impuretés dans le semiconducteur, on crée des sous niveaux entre les bandes de valence et de conduction. Dans le germanium des impuretés comme Sb, As, P, appartenant à la colonne V de la table périodique, produisent des niveaux donneurs très proches de la bande de conduction. De telles impuretés ayant des niveaux donneurs superficiels sont du type n. Leur énergie est de l'ordre de 0,01 eV.

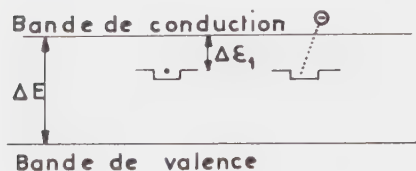


Figure 118 : Mécanisme extrinsèque du détecteur.

Pour simplifier considérons le cas où nous avons un seul niveau d'impuretés ayant l'énergie $\Delta\epsilon_1$, au-dessous de la bande de conduction, $\Delta\epsilon_1$ étant inférieur à $\frac{1}{2} \Delta E$ (ΔE est la différence entre l'énergie de la bande de conduction et celle de la bande de valence). Nous supposons que la température T est telle que $\Delta\epsilon_1 \gg kT$ (k = constante de Boltzman) de telle sorte que ces impuretés seront principalement non ionisées et contiendront chacune un électron.

L'énergie d'ionisation de tels niveaux, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour libérer un électron lié et le transporter jusqu'à la bande de conduction est égale à $\Delta\epsilon_1$. La Figure 118 illustre le problème.

Une radiation de longueur d'onde λ telle que $\frac{h \cdot c}{\lambda} > \Delta \epsilon_1$ (h = constante de Planck, c = vitesse de la lumière), libérera de pareils électrons, leur permettant de rejoindre la bande de conduction. Le nombre d'électrons de conduction augmente alors, entraînant la photoconductivité. Notons qu'aucun trou mobile n'est créé par ce processus contrairement à ce qui arrivait quand les électrons étaient excités à partir de la bande de valence. La charge négative des électrons dans la bande de conduction est équilibrée par la charge positive des impuretés fixées et ionisées.

L'énergie d'un photon étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde λ , il y aura une limite λ_M au-dessus de laquelle la photoconductivité ne s'établira pas et qui est liée à l'énergie minimum d'ionisation. Ainsi, pour obtenir la photoconductivité jusqu'à 1000 μ , il faudra un semiconducteur dont l'énergie d'ionisation des impuretés soit inférieure à $1,2 \cdot 10^{-3}$ eV.

L'énergie d'ionisation $\Delta \epsilon$ est donnée en première approximation par le modèle atomique modifié de l'hydrogène (99) et on a :

$$\Delta \epsilon = \frac{m_e}{m} K^{-2} W_H \quad (54)$$

où m_e est la masse effective de l'électron ou du trou, m est la masse de l'électron libre, K la constante diélectrique et W_H l'énergie d'ionisation d'un atome d'hydrogène (13,5 eV). On voit d'après cette relation qu'une grande constante diélectrique et une petite masse effective sont nécessaires pour obtenir une petite valeur de $\Delta \epsilon$. L'antimoniure d'indium type n possède ces qualités.

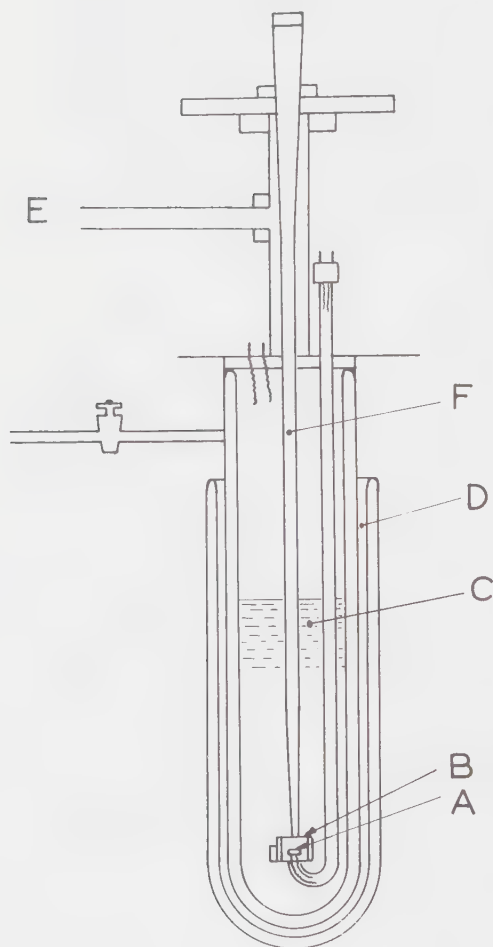
Deux difficultés subsistent toutefois :

- des études préalables ont montré qu'il fallait une concentration d'impuretés inférieure à 10^{12} cm^{-3} pour qu'une telle énergie d'activation soit observée, sinon les orbitales du 5e électron de valence de l'impureté se recouvrent et les niveaux possibles pour cet électron sont perturbés. Ils s'élargissent jusqu'à empiéter sur la bande de conduction réduisant à zéro l'énergie d'ionisation des impuretés. Cette difficulté a été résolue par le Malvern Laboratoire en soumettant l'échantillon utilisé à un champ magnétique approprié qui a pour effet de réduire cette interaction.

- la température doit être suffisamment basse pour que kT (k constante de Boltzman et T la température en Kelvin) soit vraiment inférieur à l'énergie d'activation de l'impureté. En pratique il faudra refroidir l'échantillon en dessous de 2 Kelvins.

Un tel récepteur, mis au point par le Malvern Laboratoire, a été commercialisé par Mullard.

I-2-2- Présentation du récepteur -



Le cristal d'antimoniure d'indium est de petites dimensions $5 \times 5 \times 2$ mm). Il est monté à la sortie d'un tube vertical (Fig. 119) dont le rôle est de guider et de concentrer la lumière incidente. Le champ magnétique est produit par un enroulement supraconducteur en niobium. Le détecteur se trouve au centre de la bobine et le tout est plongé dans un dewar contenant de l'hélium liquide. Deux fils sont soudés sur deux coins opposés du cristal et sont reliés à l'ensemble électronique. Les radiations de faibles longueurs d'onde sont éliminées par un filtre en

Figure 119 : Schéma d'ensemble du détecteur ; A : cristal d'antimoniure d'indium ; B : bobine supraconductrice ; C : hélium liquide ; D : azote liquide ; E : ouverture vers une pompe à vide ; F : guide de lumière.

polythène noir et une lame de quartz placés à la sortie du guide de lumière. Ces filtres sont maintenus contre le guide de lumière par un petit cylindre où est logé le cristal qu'on veut étudier par transmission.

I-2-3- Adaptation du récepteur au spectromètre -

Le récepteur a été utilisé dans le spectromètre à haute résolution pour les études par transmission entre 100 et 800 microns. L'énergie lumineuse est captée à hauteur de la fente de sortie du spectromètre par un tube cylindrique en laiton de 2,2 cm de diamètre intérieur et de longueur 150 cm. Le flux lumineux est ensuite dirigé jusqu'à l'entrée du récepteur par un miroir plan suivi d'un cône.

Nous allons dans un premier temps montrer que le tube transmet bien le flux incident. La transmission théorique d'un tube peut être calculée en utilisant les relations connues de la réflexion sur des surfaces métalliques. Elles s'expriment en fonction de l'angle α que fait la radiation incidente avec l'axe du tube et quand l'approximation $\sin \alpha \approx \alpha$ est possible, s'écrivent (100) :

$$\begin{aligned} R_s &= 1 - 2 \times \alpha \\ R_p &= \frac{2 \alpha^2 - 2 \times \alpha + x^2}{2 \alpha^2 + 2 \times \alpha + x^2} \end{aligned} \quad (55)$$

s et p sont relatifs au vecteur champ électrique perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence ; x est défini par $x = 0,18 \left(\frac{\rho}{\lambda}\right)^{1/2}$ où ρ est la résistivité en ohm.cm et λ la longueur d'onde de la radiation en cm.

Pour une radiation non polarisée entrant dans le tube et faisant N réflexions, on définit le coefficient de réflexion comme

$$R(\alpha, N) = \frac{(R_s^N + R_p^N)}{2} \quad (56)$$

Quand N est grand et qu'on peut utiliser l'approximation $\tan \alpha \approx \alpha$, N peut s'écrire en fonction de α , de L la longueur du tube et de d son diamètre par $N \approx \frac{L \alpha}{d}$. La fonction discontinue $R(\alpha, N)$ s'exprime alors par une fonction continue $R(\alpha)$. En outre nous trouvons que $x \ll \alpha$. Avec toutes ces approximations, on arrive à :

$$\begin{aligned} (R_E)^{II} &\approx e^{-2\left(\frac{x_L}{d}\right)} \\ (R_P)^{II} &\approx e^{-2\left(\frac{x_L}{d}\right)} \end{aligned} \quad (57)$$

La transmission totale du tube est déterminée en pondérant $R(\alpha)$ par l'angle solide entre α et $\alpha + d\alpha$ et en intégrant.

$$T = \frac{2}{\alpha_m^2} \int_0^{\alpha_m} \alpha R(\alpha) d\alpha, \quad (58)$$

où α_m est l'angle maximum que fait la radiation incidente avec l'axe du tube. Posons $\frac{x_L}{d} = q$, on a :

$$\bar{T} = \frac{1}{2} e^{-2q} + (1 - e^{-q/8\alpha_m^2}) \frac{4\alpha_m^2}{q} \quad (59)$$

La résistivité du laiton est égale à $6,4 \cdot 10^{-6}$ ohm.cm. Ici $\alpha_m \approx 0,16$ rad. On obtient $T \approx 68\%$, résultat très satisfaisant.

I-2-4- Amplification du signal -

Du point de vue de l'utilisateur du signal électrique, le récepteur à antimoniure d'indium est un générateur de faible résistance interne (de l'ordre du kilo-ohm) et de réponse très rapide. Ces éléments déterminent les caractéristiques demandées à l'amplificateur.

a) Caractéristiques demandées.

La fréquence de modulation choisie est de 800 Hz donc assez élevée. Le bruit d'entrée dû au premier tube doit être le plus réduit possible et la bande passante assez étroite de part et d'autre de la fréquence 800 pour ne pas saturer les étages de sortie avec les bruits, notamment aux fréquences 50, 100 et 150. Il faudra cependant que cette bande passante soit assez large pour tolérer une petite variation de la fréquence de modulation sans qu'apparaisse une atténuation ou un déphasage notable du signal.

Le gain de l'ensemble de l'amplificateur de tension alternative doit être supérieur à 10^7 . Il faudra également prévoir d'incorporer

dans le préamplificateur la source du courant qui traverse le récepteur.

b) Schéma du préamplificateur (Fig. 120).

La bande passante étroite est réalisée dans le préamplificateur par un circuit de contre-réaction sélective utilisant un réseau double-té accordé sur 800 Hz. Pour cette fréquence, le gain est égal à 2.500.

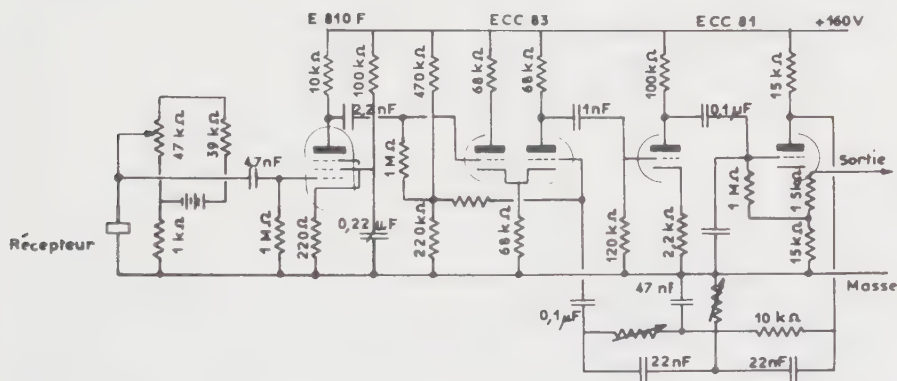


Figure 120 : Schéma du préamplificateur.

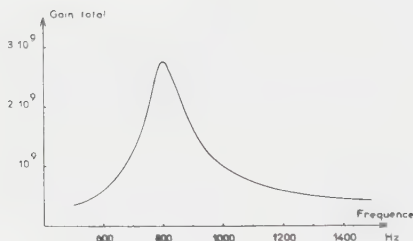
c) Amplificateur. Détecteur.

Le gain maximum de l'amplificateur de tension alternative est 10^6 . Cet amplificateur est suivi du système de détection synchrone symétrique, des réseaux de constante de temps (2,5 à 100 sec.) et de l'étagage abaisseur d'impédance qui commande l'enregistreur.

d) Bande passante de l'ensemble pré-amplificateur-amplificateur de tension alternative.

La Figure 121 indique la bande passante obtenue. Pour la transmission d'un bruit blanc, cette bande passante est équivalente à une bande rectangulaire (à gain constant) d'une largeur de 175 Hz.

Figure 121 : Courbe de gain de l'ensemble pré-amplificateur et amplificateur de tension alternative.



I-2-5- Mise au point du récepteur -

- La réponse du récepteur varie en fonction du courant traversant l'échantillon d'antimoniure d'indium et du champ magnétique du solénoïde. C'est pour un courant de $165 \mu A$ et un champ magnétique de $4,5 \text{ kG}$ que la réponse du récepteur est maximum (Fig. 122).
- Pour un champ magnétique constant, nous avons tracé la variation du bruit à la sortie de l'amplificateur en fonction du courant dans l'échantillon. Le bruit est pratiquement constant jusqu'à un seuil variable suivant la valeur fixée du champ magnétique (Fig. 123).
- La Figure 124 donne le spectre de transmission de la vapeur d'eau obtenu avec le récepteur ainsi qu'avec une cellule de Golay placée au foyer du miroir M_0 . Deux bandes de vapeur d'eau supplémentaires apparaissent en utilisant le récepteur à antimoniure d'indium alors que l'épaisseur de vapeur d'eau traversée est plus grande.

En ce qui concerne le rapport τ de l'élongation maximum donnée par le signal sur l'enregistreur par celle du bruit de fond, on a trouvé les valeurs suivantes : $\tau = 76$ pour un réseau disperser de 190μ
 $\tau = 180$ pour un réseau disperser de 350μ .

Avec une cellule de Golay on a trouvé un rapport équivalent à 200 avec un réseau disperseur de $100\text{ }\mu$. Cette valeur diminue quand on emploie des réseaux disperseurs de plus grand pas. Le récepteur à antimonure d'indium paraît avoir des performances légèrement supérieures dans les très grandes longueurs d'onde.

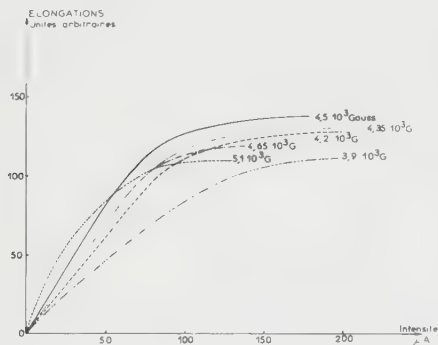


Figure 122 : Réponse du récepteur en fonction de l'intensité dans l'échantillon et du champ magnétique.

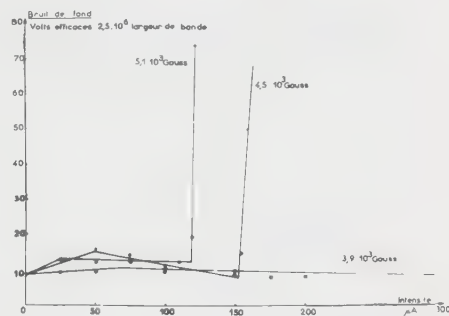


Figure 123 : Bruit à la sortie de l'amplificateur en fonction de l'intensité dans l'échantillon et du champ magnétique.

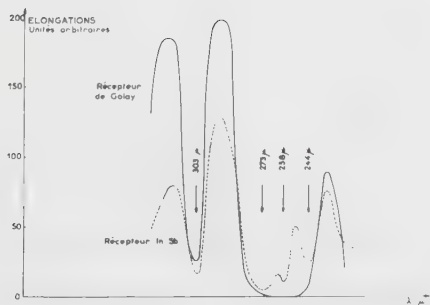


Figure 124 : Spectres d'absorption de la vapeur d'eau ; en trait fort : avec le récepteur à antimonure d'indium ; en trait fin : avec le récepteur pneumatique de Golay.

CHAPITRE II

TRANSMISSION INFRAROUGE DE L'IODURE

DE CESIUM

II-1- RESULTATS EXPERIMENTAUX. (67)

Nous avons étudié le spectre de transmission de l'iodure de césium entre 60 et 600 microns à température ordinaire et à celle de l'hélium liquide.

CsI a la structure de CsCl et appartient au groupe d'espace O_h^1 . Il se présente comme l'interpénétration de deux réseaux cubiques simples, avec deux atomes par cellule unitaire. La zone de Brillouin est un simple cube présenté par la Figure 2. Ganesan et col.

(71) ont calculé les courbes de dispersion théoriques de la Figure 125.

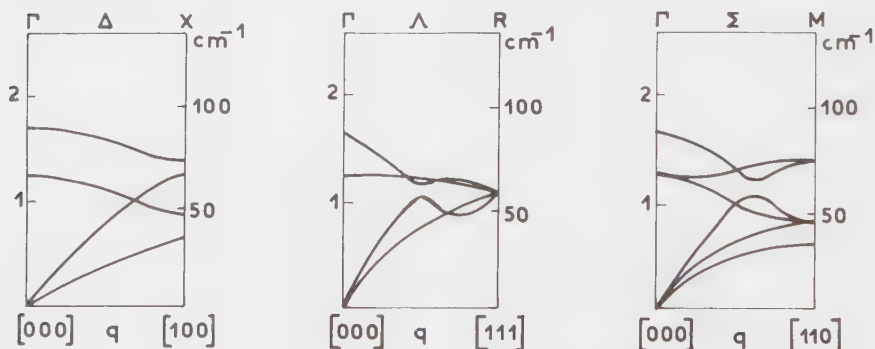


Figure 125 : Courbes de dispersion de l'iodure de césium d'après Ganesan et col. (71).

II-1-1- Transmission apparente à 290 K (Fig. 126-a,b) -

Sous une épaisseur de 1 mm, une lame cristalline d'iodure de césium présente une absorption très importante et la transmission s'annule entre 90 et 200 microns. Pour une lame d'épaisseur 50 microns, la transmission est déjà mieux définie sauf entre 130 et 160 microns. Nous avons observé une légère structure sur l'aile haute fréquence grâce au spectromètre à haute résolution. Elle a ensuite été retrouvée à basses températures avec une lame légèrement plus épaisse. La transmission de films minces évaporés sur un support en quartz permet de préciser un maximum d'absorption à 161μ (62 cm^{-1}).

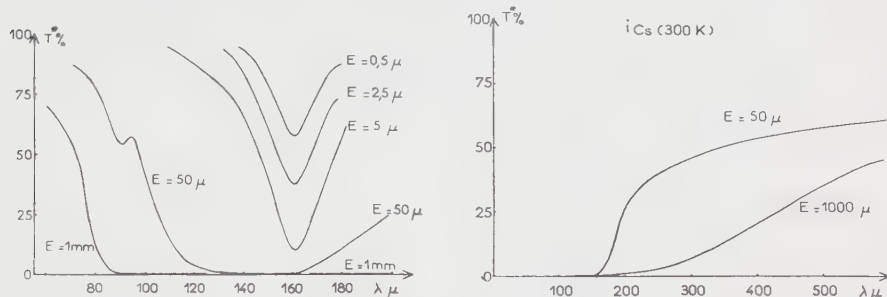


Figure 126-a, b : Transmissions apparentes de diverses lames d'iodure de césium à température ordinaire.

II-1-2- Transmission apparente à 18 K (Fig. 127) -

Plusieurs observations viennent immédiatement quand on compare les résultats à ceux de la figure précédente:

- la transmission est assez peu modifiée du côté des hautes fréquences où elle augmente de façon constante,
- les spectres de transmission des films minces (0,5 et 2,5 microns) deviennent plus étroits et ceci s'accompagne d'un déplacement du maximum d'absorption de 161 à 155μ ,

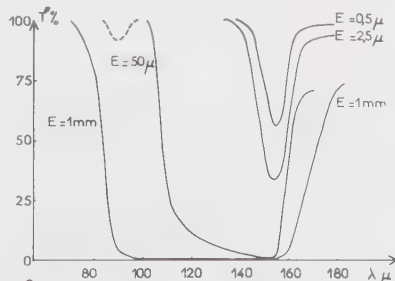


Figure 127 : Transmissions apparentes de diverses lames d'iodure de césium à 18 K.

- la transparence est quasi totale du côté des basses fréquences et cet effet est particulièrement spectaculaire pour la lame d'épaisseur 1 mm.

II-1-3- Calcul du coefficient d'absorption K -

Le coefficient d'absorption K (cm^{-1}) a été calculé à partir de la transmission apparente par la relation:

$$T = \frac{(1 - R^*)^2 e^{-Kd}}{1 - R^{*2} e^{-2Kd}} \quad (60)$$

où R^* est le facteur de réflexion et d l'épaisseur de l'échantillon exprimée ici en cm. Nous avons déjà rencontré cette formule (Deuxième Partie, I-2). Le pouvoir réflecteur a été déterminé expérimentalement et le calcul conduit aux résultats de la Figure 128. Pour préciser l'allure de la courbe, $\log K$ a également été calculé (Fig. 129).

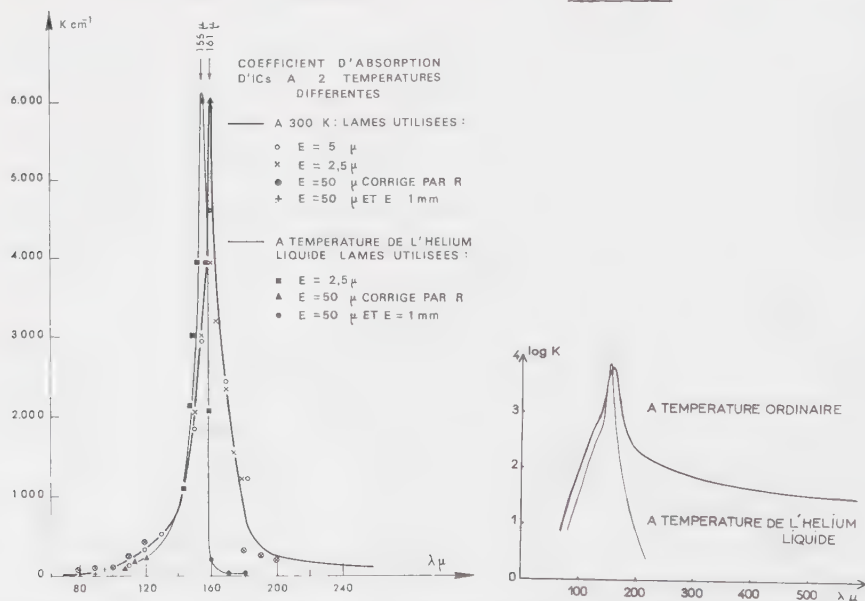


Figure 128 : Coefficient d'absorption de l'iodure de césium à deux températures différentes.

Figure 129 : Logarithme du coefficient d'absorption de l'iodure de césium à deux températures différentes.

II-2- ANALYSE DE KRAMERS-KRONIG DU SPECTRE DE TRANSMISSION.

II-2-1- Théorie -

Schatz et col. (101) ont montré récemment qu'il était possible de déterminer les constantes optiques d'une substance à partir de sa transmission en utilisant une analyse du type Kramers-Kronig, ceci dans un domaine restreint de longueur d'onde. La Figure 130 illustre les conditions expérimentales considérées pour cette étude. Un rayon incident d'intensité I_0 arrive normalement sur un film d'épaisseur d , de constantes optiques $n(\nu)$ et $k(\nu)$, déposé sur une lame épaisse et non absorbante d'indice n_s . L'intensité transmise I s'écrit en fonction de la transmission τ de la lame ($T = |\tau|^2$)

$$I = I_0 n_s |\tau|^2 \frac{1 - R_\omega}{1 - R_\omega R_i} \quad (61)$$

$$\text{où } \tau = \frac{\tau_1 \tau_2 e^{i\gamma}}{1 + r_1 r_2 e^{2i\gamma}} \quad , \quad \text{et} \quad \tau_1 = \frac{2}{1 + \bar{n}} ; \quad \tau_2 = \frac{2 \bar{n}}{\bar{n} + n_s}$$

$$r_1 = \frac{1 - \bar{n}}{1 + \bar{n}} ; \quad r_2 = \frac{\bar{n} - n_s}{\bar{n} + n_s} ; \quad \gamma = \frac{2 \pi \bar{n} d}{\lambda} .$$

Milieux : AIR FILM SUPPORT AIR

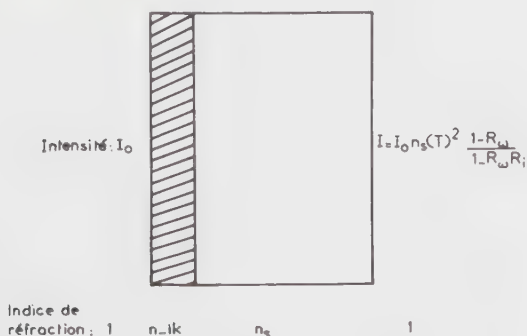


Figure 130 : Conditions expérimentales de l'étude.

Rappelons que $\bar{n}$ est l'indice complexe $\bar{n} = n - jk$. R_ω est le pouvoir réflecteur du support : $R_\omega = (n_s - 1/n_s + 1)^2$. R_i est le flux réfléchi à l'intérieur de l'échantillon par la surface séparant le support de la lame étudiée. L'expression donnant R_i , assez compliquée, a été déterminée par Heavens (102) :

$$R_i = \frac{(g_2^2 + h_2^2)e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)e^{-2\alpha_1} + A \cos 2\gamma_1 - B \sin 2\gamma_1}{e^{2\alpha_1} + (g_1^2 + h_1^2)(g_2^2 + h_2^2)e^{-2\alpha_1} + C \cos 2\gamma_1 + D \sin 2\gamma_1}, \quad (62)$$

$$\text{où } A = 2(g_1 g_2 + h_1 h_2) \quad ; \quad B = 2(g_1 h_2 - g_2 h_1)$$

$$C = 2(g_1 g_2 - h_1 h_2) \quad ; \quad D = 2(g_1 h_2 + g_2 h_1)$$

$$\text{et } g_1 = \frac{1 - n^2 - k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad ; \quad h_1 = \frac{2k}{(n+1)^2 + k^2}$$

$$g_2 = \frac{n^2 + k^2 - n_s^2}{(n+n_s)^2 + k^2} \quad ; \quad h_2 = \frac{-2kn_s}{(n+n_s)^2 + k^2}$$

$$\alpha_1 = \frac{2\pi k d}{\lambda} \quad ; \quad \gamma_1 = \frac{2\pi n d}{\lambda}$$

τ est une quantité complexe qui peut s'écrire $\tau = |\tau| e^{i\psi}$ et de ce fait $\text{Log } \tau = \text{Log}|\tau| + i\psi$.

L'absorption est un phénomène causal et linéaire : les propriétés de l'échantillon sont constantes dans le temps (103).

En considérant τ comme une fonction de la variable complexe $v = v_1 + i v_2$, il s'en suit que τ est analytique dans le demi plan supérieur. On pourra alors en déduire une relation du type Kramers-Kronig entre $|\tau|$ et ψ : on intègre la fonction $\frac{\text{Log } \tau}{v^2 - v_0^2}$ le long du contour C_1 indiqué par la Figure 3. Cette intégrale est nulle car $\frac{\text{Log } \tau}{v^2 - v_0^2}$ n'a pas de pôle à l'intérieur du contour. La contribution du cercle périphérique est égale à $2\pi v_0 d$. Comme $\tau(v)$ est réel et positif le long de l'axe imaginaire positif, $\psi(v)$ est nul le long de cet axe. Nous obtenons ainsi la relation :

$$\psi(v_0) = -\frac{2v_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\text{Log} |\tau(v)| dv}{v^2 - v_0^2} + 2\pi v_0 d \quad (63)$$

où $P \int$ désigne la partie principale de l'intégrale.

$|\tau|$ et ψ sont exprimés en fonction de n et de k par (103):

$$|\tau|^2 = \frac{16(n^2 + k^2)}{c^2 + d^2} \quad (64)$$

$$\psi = \text{arc tg} \frac{kC + nD}{nC - kD} \quad (65)$$

$$\text{où } C = e^M [P \cos N + Q \sin N] + e^{-M} [L \cos N - H \sin N]$$

$$D = e^M [P \sin N - Q \cos N] - e^{-M} [L \sin N + H \cos N]$$

$$\begin{aligned} \text{et } P &= (1+n)(n+n_s) - k^2 & ; & \quad Q = k(1+2n+n_s) \\ L &= (1-n)(n-n_s) + k^2 & ; & \quad H = k(1-2n+n_s) \\ N &= 2\pi v n d & ; & \quad M = 2\pi v k d. \end{aligned}$$

On évaluera $\psi(v)$ à partir de l'équation (63) et on utilisera ψ et $|\tau|$ pour déterminer n et k à l'aide des équations (64) et (65).

Remarque sur le calcul de $|\tau|$: La transmission $|\tau|$ est déterminée en fonction de l'intensité lumineuse observée I par l'équation (61). En pratique on introduit I'_0 la transmission du support et la relation (61) devient, (101)

$$|\tau|^2 = \frac{I}{I'_0 n_s} \frac{1 - R_i R_\omega}{1 + R_\omega} \quad (66)$$

Or R_i est une fonction de n et k que nous ne connaissons pas. Dans un premier temps on supposera que

$$\frac{1 - R_i R_\omega}{1 + R_\omega} = 1 - R_\omega$$

d'où

$$|\tau|^2 = \frac{I}{I'_0 n_s} (1 - R_\omega) \quad (67)$$

Les valeurs de n et de k obtenues ensuite serviront à préciser R_i . En utilisant cette nouvelle valeur de R_i , nous calculons

$|\tau|^2$ et par suite n et k . Nous répétons le processus jusqu'à ce que les valeurs successives de R_i ne varient plus. Deux iterations suffisent car R_i entre comme une faible part dans la correction de $|\tau|^2$.

II-2-2- Application de la méthode -

Nous illustrons et vérifions cette méthode par un calcul de synthèse. Pour ce faire nous considérons un échantillon dont l'absorption est due à un oscillateur amorti de paramètres connus. Les constantes optiques de cette substance sont donc déterminées et on calculera la transmission d'une lame fictive d'épaisseur d donnée dans un certain domaine de fréquences. On considèrera la courbe obtenue comme résultant d'une étude expérimentale et on appliquera l'analyse de Kramers-Kronig pour la détermination de n et de k . On comparera les résultats obtenus aux vraies valeurs afin de juger la validité de la méthode.

Nous avons pris comme exemple le tellurure de zinc, déjà étudié par réflexion (42) et dont l'absorption est attribuée à un seul oscillateur de Lorentz. Les paramètres du résonnateur sont :

$$\nu = 177 \text{ cm}^{-1} ; \rho = 0,164 ; \delta = 0,075 ; \epsilon_{RO} = 8,3.$$

La transmission d'une lame fictive d'épaisseur 0,5 micron est obtenue, pour chaque fréquence, en portant les valeurs correspondantes de n et de k dans la relation (64). On obtient la courbe de transmission fictive $T(\nu)$ de la Figure 131. Nous avons supposé la lame sans support afin de simplifier légèrement le calcul, mais cela ne change rien au principe de la méthode. On utilisera les mêmes relations en portant $n_s = 1$.

La difficulté essentielle dans l'application pratique provient du fait que l'intégration dans (63) s'étend de zéro à l'infini, alors qu'on ne connaît $|\tau|^2$ que dans un domaine restreint de fréquences. On montrera que le domaine d'intégration peut être réduit pourvu qu'il contienne la bande d'absorption étudiée et que les bornes de l'intégrale soient suffisamment éloignées du maximum d'absorption (il faut pouvoir sans erreur appréciable y supposer $k = 0$). Appelons ν_a et ν_b les fréquences limites du spectre expérimental. Dans l'exemple de ZnTe nous

avons choisi $\nu_a = 10 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_b = 260 \text{ cm}^{-1}$.

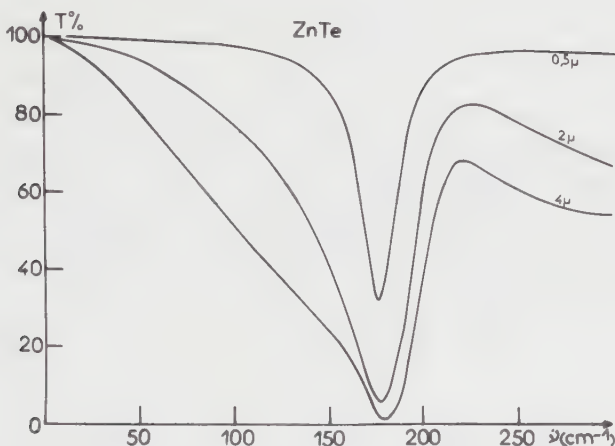


Figure 131 : Transmissions fictives de lames de tellurure de zinc d'épaisseurs différentes, calculées à partir des paramètres de la théorie de Lorentz.

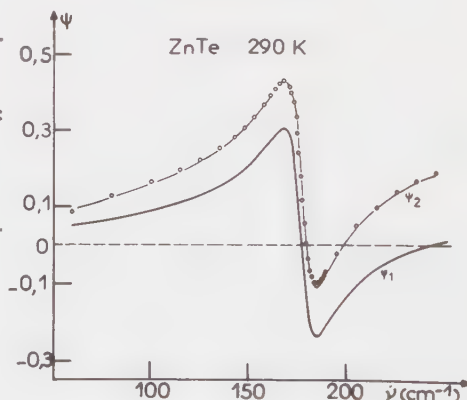
Nous supposons dans un premier temps que la transmission entre 0 et ν_a a la valeur constante $|\tau(\nu_a)|^2$ et qu'entre ν_b et l'infini, elle a la valeur constante $|\tau(\nu_b)|^2$. On peut à partir de (63) calculer $\psi(\nu)$ en utilisant une procédure analogue à celle de l'analyse de Kramers-Kronig du pouvoir réflecteur (Deuxième Partie, I-1-2). Le déphasage obtenu $\psi_1(\nu)$ est dessiné en trait plein sur la Figure 132 tandis que le déphasage vrai a été reporté en pointillés. La concordance n'est pas satisfaisante par suite des suppositions faites lors de l'extrapolation de $|T(\nu)|^2$ de part et d'autre de ν_a et de ν_b .

Nous avons adopté le procédé correctif proposé par Schatz pour obtenir des valeurs correctes du déphasage (101). Cette méthode ne présente pas de justification théorique évidente mais elle a déjà donné d'excellents résultats. Désignons par $n(\nu_a)$ et $n(\nu_b)$ les indices de réfraction aux fréquences ν_a et ν_b . On calcule $n(\nu_a)$ et $n(\nu_b)$ à partir

de la relation (64) où on pose $k = 0$. Si la courbe $T = |\tau(\nu)|^2$ présente des franges d'interférences au voisinage de ν_a et de ν_b , on obtient $n(\nu_a)$ et $n(\nu_b)$ de façon approchée par la relation $\Delta\nu = \frac{1}{2nd}$: $\Delta\nu$ étant la différence entre les fréquences de deux maximums ou deux minimums consécutifs. On obtient $\psi_2(\nu_a)$ et $\psi_2(\nu_b)$ les valeurs du déphasage aux fréquences ν_a et ν_b en reportant $n(\nu_a)$ et $n(\nu_b)$ dans l'équation (65) ($k = 0$). La courbe $\psi_1(\nu)$ est relevée de telle sorte que $\psi_1(\nu_a)$ et $\psi_1(\nu_b)$ coïncident respectivement avec $\psi_2(\nu_a)$ et $\psi_2(\nu_b)$. Les points de la courbe seront relevés en conséquence de la manière suivante : la valeur $\psi(\nu_i)$ située entre ν_a et ν_b est augmentée de la quantité

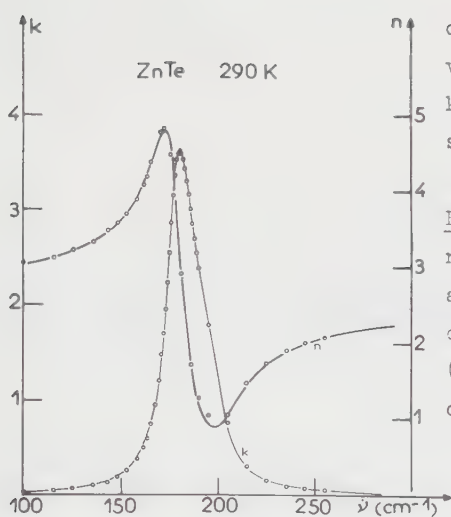
$$(1 - x) [\psi_2(\nu_a) - \psi_1(\nu_a)] + [\psi_2(\nu_b) - \psi_1(\nu_b)] x \quad \text{avec} \quad x = \frac{\nu_i - \nu_a}{\nu_b - \nu_a}.$$

Figure 132 : ψ_1 : déphasage calculé sans correction (en trait fort), ψ_2 : déphasage après correction (cercles), ψ_2 : déphasage calculé à partir de la théorie de Lorentz, (trait fin).



La nouvelle courbe obtenue $\psi_2(\nu)$ (points cerclés sur la Figure 132) est très proche du déphasage vrai. A l'aide de $\psi_2(\nu)$ et de la transmission $|\tau(\nu)|^2$, nous calculons $n(\nu)$ et $k(\nu)$ par les équations (64) et (65). Nous employons une méthode d'approximations successives décrite dans le paragraphe I-3-1 (Deuxième Partie). La Figure 133 indique la bonne concordance entre les valeurs de $n(\nu)$ et de $k(\nu)$ calculées avec cette méthode et les valeurs vraies.

Rappelons que dans le cas du traitement d'une véritable courbe expérimentale, $n(\nu)$ et $k(\nu)$ servent ensuite à préciser R_i et par



conséquent $|\tau(\nu)|^2$. D'où une nouvelle détermination de $n(\nu)$ et de $k(\nu)$. En pratique deux itérations suffisent.

Figure 133 : Indices de réfraction n et d'absorption k de ZnTe calculés avec la méthode précédente à partir d'une courbe de transmission fictive (cercles). La courbe théorique vraie est en trait plein.

II-2-3- Discussion -

a) Influence du manque de données aux fréquences extrêmes.

La Figure 134 donne le déphasage obtenu après une seule itération lorsque le domaine de définition de la transmission T diminue. ψ_2 est le déphasage correspondant à la courbe de transmission de ZnTe définie entre 60 et 250 cm^{-1} ; ψ_3 (100 - 250 cm^{-1}) ; ψ_4 (115 - 215 cm^{-1}) et ψ_5 (135 - 215 cm^{-1}). Les courbes T ne sont pas extrapolées de part et d'autre des domaines considérés. Les résultats confirment l'importance jouée par l'étendue du domaine de définition de T .

La Figure 135 montre ce que devient le déphasage ψ_5 lorsque la courbe T est extrapolée par des valeurs constantes, de part et d'autre de son domaine de définition (135 - 215 cm^{-1}). La courbe obtenue ψ_5 , est assez proche de ψ obtenue en tenant compte de la transmission sur tout le domaine. Les courbes ψ_4 , ψ_3 et ψ_2 corrigées de cette manière sont pratiquement confondues avec ψ . Il apparaît donc comme primordial d'extrapoler les courbes de transmission étudiées par des valeurs constantes.

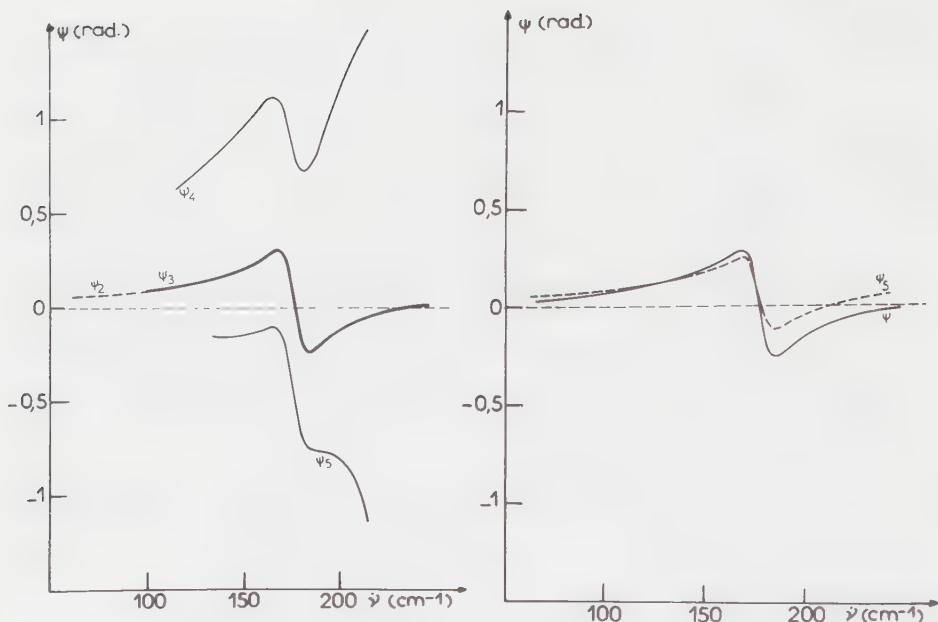


Figure 134 : Influence du manque de données aux fréquences extrêmes.

Figure 135 : Influence de l'extrapolation de la courbe de transmission par des valeurs constantes.

b) Remarques sur la validité de la méthode.

La relation (63) donnant le déphasage $\psi(\nu_0)$ en fonction de la transmission $\tau(\nu)$ est exacte sur le plan formel mais l'utilisation qu'on en fait n'est pas tout à fait correcte.

Nous voyons sur la Figure 131 que la transmission fictive d'une lame de ZnTe, calculée à partir de la relation (64) tend vers zero du côté des hautes fréquences. Il en est de même de la transmission d'une lame de 0,5 microns au-delà de 300 cm^{-1} . Cela a pour conséquence directe d'éliminer le terme $2\pi\nu_0 d$ dans la formule (63).

En effet, la contribution du cercle périphérique dans le calcul de l'intégrale de $\frac{\text{Log } \tau}{\nu^2 - \nu_0^2}$ sur le contour C de la Figure 3 devient

nulle puisque T tend vers zero quand ν tend vers l'infini. Nous sommes donc amené à penser que l'emploi de (64) conduit en fait à la relation

$$\psi(\nu_0) = -\frac{2\nu_0}{\pi} P \int_0^{\infty} \text{Log} \frac{|\tau(\nu)| d\nu}{\nu^2 - \nu_0^2}$$

Le point délicat de la méthode employée par Schatz est d'utiliser sur tout le domaine spectral une formule de transmission (64) valable uniquement dans un certain domaine (d/λ petit). Il semble plus logique d'employer dans la région des hautes fréquences une formule de transmission plus plausible qui tienne compte du fait que $T \rightarrow 1$ quand $\nu \rightarrow \infty$.

II-3- ABSORPTION A UN ET DEUX PHONONS.

Le minimum de transmission de la Figure 126-a, situé à 161μ ($\tilde{\nu} = 62 \text{ cm}^{-1}$), est dû conformément à la théorie, à l'absorption à un phonon.

Nous voyons sur la Figure 127 qu'il suffit de s'écarter de quelques microns au-delà du centre de la bande pour que le coefficient d'absorption devienne relativement très faible par rapport à ce qu'il est à température ordinaire. L'absorption considérable présentée par l'iodure de césium à 290 K, bien au-delà de la fréquence fondamentale semble donc provenir de processus à plusieurs phonons.

Nous allons dans le calcul suivant, tenter de déterminer la contribution des processus de différence et d'addition qui interviennent dans l'absorption de CsI (47) (68).

II-3-1- Processus de différence -

$$\text{On posera } F_1 = \frac{1}{e^{\frac{hc\nu_1}{kT}} - 1} \quad \text{et} \quad F_2 = \frac{1}{e^{\frac{hc\nu_2}{kT}} - 1}$$

La quantité $\theta_1 = \frac{hc \nu_1}{k}$ est appelée "la température équivalente".

Le domaine de variation de ν_2 s'étend de 0 jusqu'à une

certaine valeur $\nu_{2M} < \nu_1$. Nous supposons $\nu_1 \approx$ constante (la branche TO est presque horizontale). Il est évident que si $\nu_{2M} \ll \nu_1$ (bande interdite très large) le cristal sera transparent dans l'infrarouge lointain, même à température ordinaire. Par contre si $\nu_{2M} \approx \nu_1$ le cristal absorbera dans l'infrarouge le plus lointain, du moins à température ordinaire.

Dans le cas de CsI, $\nu_1 = 62 \text{ cm}^{-1}$ à 300 K, soit $\theta_1 = 89 \text{ K}$; à basse température $\theta_1 = 66 \text{ cm}^{-1}$, soit $\nu_1 = 95 \text{ K}$. Le Tableau XVIII donne F_2 en fonction de ν_2 pour cinq températures.

TABLEAU XVIII : Valeurs de F_2 entre 5 et 300 cm^{-1} pour cinq températures.

T(K)	ν_2									
	5	10	20	30	40	50	60	70	80	300
300	40	20	10	6,25	4,76	3,70	3	2,5	2,18	0,314
80	10	5	2,28	1,39	0,95	0,68	0,5	0,39	0,31	$4,6 \cdot 10^{-3}$
20	2,28	0,95	0,31	0,13	$5,95 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
4	0,198	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$17,6 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0	0	0	0
2	$2,84 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$5,88 \cdot 10^{-7}$	0	0	0	0	0	0	0

Le Tableau XIX donne F_1 .

TABLEAU XIX : Valeurs de F_1 pour l'iodure de césium.

T (K)	300	80	20	4	2
F_1	3	0,49	$8,77 \cdot 10^{-3}$	0	0

D'autre part ν_2 ne variant qu'entre 0 et 66 cm^{-1} au plus il en résulte que dans le calcul du coefficient d'absorption pour $T < 80 \text{ K}$ (Tableau XX) nous n'avons à faire intervenir que le terme en F_2 : $k = A(F_2 - F_1)$; $K = A F_2$; A étant une constante dans la mesure ($\nu_2 \ll 66 \text{ cm}^{-1}$) où l'on

peut négliger la dispersion des vitesses acoustiques et supposer constante la densité des modes élastiques lorsque v_2 varie.

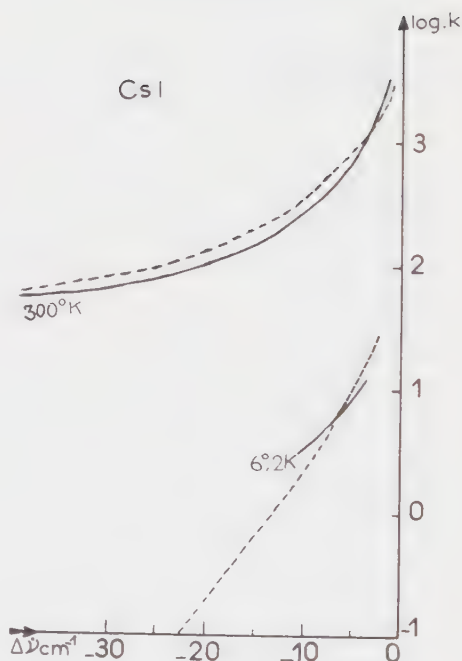
TABEAU XX : Valeurs du coefficient d'absorption K de CsI calculées pour cinq températures (le terme $F_{\perp}$ n'est pas négligeable pour les déterminations suivies d'un astérisque).

T (K)	$\Delta \nu$					
	- 5	- 10	- 20	- 30	- 40	- 50
300	37 *	17 *	7 *	3,25 *	1,76 *	0,7 *
80	9,51 *	4,51 *	1,79 *	0,9 *	0,46 *	0,19 *
20	2,28	0,95	0,31	0,13	$5,9 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$ *
4	0,198	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0	0	0	0
2	$2,84 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0

On voit qu'à température ordinaire les processus de différence à deux phonons peuvent encore donner lieu à une absorption intense à 30 cm^{-1} du centre de la bande de CsI, soit pour $\lambda \approx 330 \mu$; qu'en refroidissant à la température de l'azote liquide, le coefficient d'absorption est divisé par quatre seulement et qu'il faut passer à la température de l'hélium liquide pour observer la supertransparence : le coefficient d'absorption est 10^5 fois plus petit qu'à température ordinaire, c'est-à-dire tout à fait négligeable. Par suite si les processus de différence à deux phonons contribuaient seuls à l'absorption de l'infrarouge lointain, la supertransparence à la température de l'hélium liquide devrait s'établir en moins de 30 cm^{-1} après le centre de la bande et conduire à des filtres passe bas absolument remarquables. Dans la Figure 136 les courbes en traits pleins représentent le coefficient d'absorption K de CsI mesuré en fonction de $\Delta \nu$ tant à la température ambiante qu'à celle de 6,2 K.

Figure 136 : Coefficient d'absorption K de l'iodure de césium en fonction de la fréquence pour deux températures. Les deux courbes en traits pleins représentent nos mesures (très approchées) ; les deux courbes en pointillés sont calculées.

On a pris un point ($\Delta \nu = -5 \text{ cm}^{-1}$; $K \approx 830 \text{ cm}^{-1}$) pour déterminer A . Les deux courbes théoriques (en pointillés) qui en résultent sont assez voisines des courbes fournies par l'expérience si l'on tient compte de la faible précision des mesures. On voit en particulier que le facteur de Bose-Einstein est assez bien suivi, même à la température de l'hélium liquide. On est donc conduit à penser que l'absorption résiduelle à basse température provient bien, dans le cas de CsI, de processus de différence entre branches acoustiques et branche optique.



I-3-2- Processus d'addition -

Nous avons essayé de faire intervenir des processus d'addition à deux phonons: Photon $\rightarrow$ Phonon acoustique + Phonon acoustique.

Le coefficient d'absorption est ici proportionnel à $1 + F_1 + F_2$ et comme il s'agit d'expliquer une absorption pour des fréquences inférieures à 100 cm^{-1} , les phonons acoustiques 1 et 2 à considérer auront des fréquences bien inférieures à 100 cm^{-1} , c'est-à-dire des températures équivalentes $\theta = \frac{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}}{k} < 150 \text{ K}$. Toutefois dès la

température de l'azote liquide, $F \ll 1$ et $1 + F_1 + F_2 \approx 1$. Les processus d'addition qui nous intéressent ici ne dépendent pratiquement plus de la fréquence ni de la température si celle-ci reste inférieure à 77 K environ, du moins en ce qui concerne le facteur de Bose-Einstein.

Les fréquences acoustiques qui joueront le rôle fondamental seront celles correspondant aux points de pente nulle du spectre des fréquences élastiques du cristal où il y a un grand nombre de phonons. La fréquence ν_0 de CsI est basse et les points des courbes : $2 \nu_{TA}$ et $\nu_{TA} + \nu_{LA}$ où s'accumulent les fréquences d'addition ont une ordonnée plus grande. Ils contribuent ainsi à l'absorption non du côté des basses fréquences, mais du côté des hautes fréquences de la transition fondamentale.

CHAPITRE III

SPECTRES D'ABSORPTION DE LA CUPRITE

Le spectre d'absorption de la cuprite avait déjà fait l'objet de diverses études dans le visible et dans l'infrarouge proche (104) (105). Nous avons complété les travaux précédents en étendant le domaine d'étude jusqu'à 200 microns (106). Nos résultats ont été confirmés ensuite par d'autres auteurs (107).

Nous avons disposé pour notre étude de plusieurs lames minces de cuprite d'épaisseurs variant entre 0,03 et 0,08 mm, obligeamment données par le professeur Nikitine. Ces échantillons ont été préparés par oxydation de feuilles de cuivre à 100°C dans un courant d'azote contenant environ 1 % d'oxygène. Le refroidissement s'effectue sous vide (108).

III-1- STRUCTURE DE LA CUPRITE, VIBRATIONS DU RESEAU.

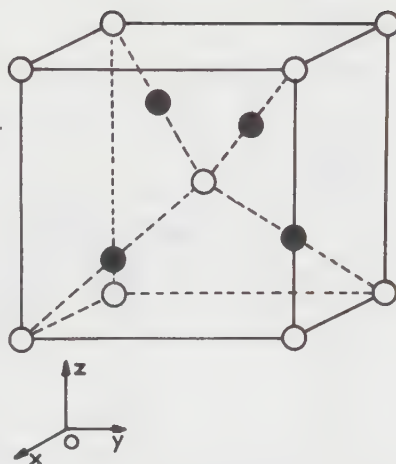
Le réseau cristallin de la cuprite appartient au groupe O_h^4 . La maille élémentaire est du type Diamant. Elle contient deux ions Oxygène situés en des points de symétrie T_d et quatre ions Cuivre en des sites de symétrie D_{3d} (Fig. 137). Le paramètre de la maille est 4,25 Å.

Huang (109) a déterminé les représentations irréductibles du groupe de symétrie de la cuprite, en particulier celles qui correspondent aux vibrations actives dans l'infrarouge.

- 1) $\alpha\Gamma_{15}$, x y z : déplacements de tout le réseau dans les directions x, y, z, (modes acoustiques),

Figure 137 : Maille élémentaire de Cu_2O .

- 2) $\beta\Gamma_{15}, x y z$: mouvement relatif des réseaux Cu^+ et O^{--} ,
 3) $c\Gamma_{15}, x$: distorsions orthorhombiques du tétraèdre formé par les ions cuivre dans le plan perpendiculaire à l'axe x avec compression le long des diagonales des faces du cube (les ions oxygène restent au repos).



- $c\Gamma_{15}, y, z$: distorsions semblables dans les plans respectivement perpendiculaires aux axes y et z ,
 4) $\Gamma_{25} \widehat{y z}$: rotation du tétraèdre des ions Cu^+ autour de l'axe x .
 $\Gamma_{25} \widehat{z x}, \widehat{x y}$: rotations similaires autour des axes y et z .
 5) $\Gamma'_{25} \widehat{y z}, \widehat{z x}, \widehat{x y}$: déplacements opposés des deux réseaux O^{--} le long des directions $x y z$.
 6) $\Gamma'_{12, 1}$: torsion du tétraèdre des Cu^+ autour de l'axe z ; les deux côtés perpendiculaires à l'axe z tournent en sens contraire .
 $\Gamma'_{12, 2}$: compression (ou expansion) perpendiculairement à l'axe z combinée avec une tension (ou compression) le long de l'axe, le volume restant constant,
 7) Γ'_2 : dilatation (ou contraction) du tétraèdre dans l'espace.

Les mouvements des atomes de cuivre correspondent à la décomposition $\Gamma(\text{Cu}^+) = 2 \Gamma_{15} + \Gamma_{25} + \Gamma'_{12} + \Gamma'_2$.

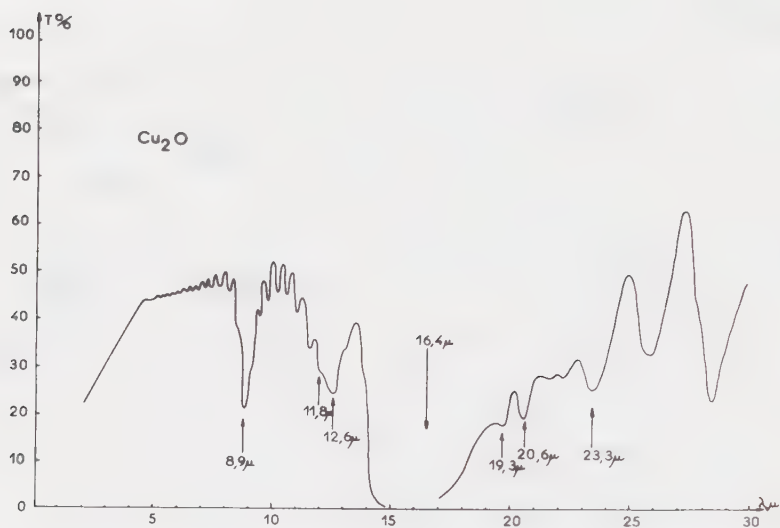


Figure 138 : Transmission apparente d'une lame de Cu_2O (épaisseur moyenne $e \approx 0,05 \text{ mm}$) entre 2 et 30μ à température ordinaire.

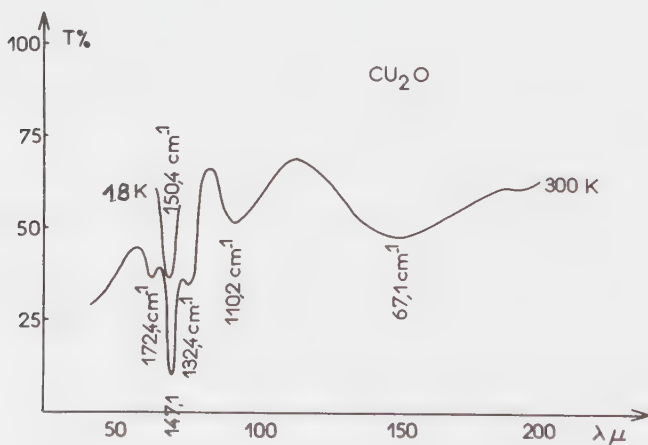


Figure 139 : Transmission apparente dans l'infrarouge lointain d'une lame de Cu_2O ($e \approx 0,05 \text{ mm}$) à deux températures.

Pour les atomes d'oxygène, on a :

$$\Gamma(0) = \Gamma_{15} + \Gamma_{25}.$$

La théorie des groupes (110) montre que les fréquences optiques de vibration du réseau cristallin se répartissent dans le plan $(\nu, \frac{1}{\Lambda})$ (ν = fréquence de vibration, Λ = longueur d'onde qui pilote la vibration mécanique) sur six branches. Il y a quatre branches triplement dégénérées, une branche deux fois dégénérée et une branche non dégénérée. Seules trois branches, triplement dégénérées sont actives optiquement : deux en infrarouge et une en Raman. Des modes précités seuls 1) et 2) sont actifs au premier ordre.

III-2- SPECTRES D'ABSORPTION ENTRE 2 ET 200 MICRONS.

Dans le proche infrarouge jusqu'à 15 μ les mesures ont été effectuées avec un spectrophotomètre Unicam SP 21. Nous avons utilisé un spectromètre Lecomte-Hadni (Cameca) entre 15 μ et 30 μ et un appareil de dimensions moyennes pour les longueurs d'onde supérieures. Pasterniak (104) avait déjà mesuré l'absorption de la cuprite jusqu'à 25 μ et nos mesures ne font que confirmer ses résultats (Fig. 138). Signalons également le travail de O'Keefe dans le même domaine (105).

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'absorption de Cu_2O dans les grandes longueurs d'onde où aucune mesure n'était connue.

Entre 30 et 200 μ , la cuprite présente à température ordinaire une forte bande d'absorption à 147,1 cm^{-1} (68 μ) (Fig. 139). Le coefficient d'absorption est voisin de 500 cm^{-1} à température ordinaire donc presque comparable à celui de la bande fondamentale considérée par Pasterniak à $\nu_1 = 610 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_1 = 16,4 \mu$) où il trouvait par la méthode des pastilles de KBr, une très forte absorption (10^3 à 10^4 cm^{-1}) (104). Nous aurions donc à 147,1 cm^{-1} (68 μ), la deuxième fréquence fondamentale ν_2 active en infrarouge, et cette hypothèse semble préférable à celle suggérée par Pasterniak ($\nu_6 = 662 \text{ cm}^{-1}$, soit $\lambda_6 = 15,1 \mu$) qui ne disposait que d'une partie du spectre infrarouge.

A basse température, la transmission générale augmente, ce qui est tout à fait conforme aux résultats obtenus au laboratoire sur d'autres cristaux, tout au moins du côté des basses fréquences des bandes d'absorption (67) et le maximum d'absorption se déplace du côté des hautes fréquences et arrive à $150,4 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est aussi tout à fait général (7).

La bande fondamentale ν_2 que nous avons trouvée est accompagnée de trois bandes faibles, distantes de $14,7 \text{ cm}^{-1}$ ($147,1 - 132,4$); $25,3 \text{ cm}^{-1}$ ($172 - 147$) ; $36,9 \text{ cm}^{-1}$ ($147 - 110$) ; 80 cm^{-1} ($147 - 67$).

Nous rappelons que λ_1 est aussi accompagnée de bandes plus faibles situées à $7,6 \mu$; $8,9 \mu$; $11,8 \mu$; $12,6 \mu$; $14,3 \mu$; $15,1 \mu$; $19,3 \mu$; $20,6 \mu$; $23,3 \mu$.

Pasterniak avait interprété $\nu_4 = 1124 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_4 = 8,9 \mu$) et $\nu_5 = 518 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_5 = 19,3 \mu$) comme correspondant à deux des trois bandes optiques inactives en principe, mais pouvant donner lieu à des absorptions faibles. Il avait posé $\nu_3 = 182 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_3 = 55 \mu$), fréquence fondamentale correspondant à la branche triplement dégénérée active en Raman. Enfin il avait expliqué par des combinaisons de fréquences fondamentales les bandes à 1307 cm^{-1} ($7,65 \mu$) très faible, 848 cm^{-1} ($11,8 \mu$) très faible, 794 cm^{-1} ($12,6 \mu$) forte, 485 cm^{-1} ($20,6 \mu$) très faible, 429 cm^{-1} ($23,3 \mu$) forte ; en particulier pour les deux bandes fortes, on a respectivement les combinaisons ν_1 (610 cm^{-1}) + ν_3 (182 cm^{-1}) et ν_1 (610 cm^{-1}) - ν_3 (182 cm^{-1}).

III-3- CONCLUSIONS.

Rien ne s'oppose semble-t-il à attribuer $\nu_3 = 182 \text{ cm}^{-1}$ à la vibration active en Raman, encore faudrait-il le vérifier. En ce qui concerne les deux fréquences infrarouges, il semble assez justifié de les placer là où l'absorption est la plus intense, soit à 610 cm^{-1} (ν_1) et 147 cm^{-1} (ν_2). Ces deux bandes ont une structure fine dont les accidents semblent davantage attribuables à des combinaisons entre fréquences des branches acoustiques et optiques, pilotées par le même vecteur d'onde (111), qu'aux fondamentales optiquement inactives, que

Pasterniak plaçait à $\nu_6 = 662 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_6 = 15,1 \mu$). En ce qui concerne la bande intense à $8,9 \mu$ on peut l'attribuer à λ_4 comme le propose Pasterniak qui remarque que son intensité ne dépend pas de la pureté du cristal et que $\nu_4 = 1124 \text{ cm}^{-1}$ correspond à la différence des fréquences limites des deux séries de raies excitoniques. Cette dernière hypothèse a été avancée par Nikitine (112).

En résumé, notre étude nous conduit à poser $\nu_1 = 610 \text{ cm}^{-1}$ ($16,4 \mu$) et $\nu_2 = 147,1 \text{ cm}^{-1}$ (68μ), fréquences fondamentales actives en infrarouge et à reprendre certaines hypothèses de Pasterniak : $\nu_3 = 182 \text{ cm}^{-1}$ (55μ) fréquence active en Raman et permettant d'expliquer les deux bandes situées de part et d'autre de ν_1 comme bande d'addition ($\nu_1 + \nu_3 = 792 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 12,6 \mu$), et de différence ($\nu_1 - \nu_3 = 428 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 23,3 \mu$), $\nu_4 = 1124 \text{ cm}^{-1}$ ($8,9 \mu$), fréquence inactive en infrarouge et en Raman. La bande faible à 699 cm^{-1} ($14,3 \mu$) provient d'impuretés comme Pasterniak l'a montré ; les bandes très faibles à 662 cm^{-1} ; 518 cm^{-1} et 485 cm^{-1} seraient dues à des combinaisons entre fréquences acoustiques et optiques, pilotées par le même vecteur d'onde et les bandes trouvées par nous-mêmes à $172,4 \text{ cm}^{-1}$; $132,4 \text{ cm}^{-1}$; $110,2 \text{ cm}^{-1}$ et $67,1 \text{ cm}^{-1}$ pourraient bien être dues à des impuretés.

QUATRIEME PARTIE
=====

ANALYSE DES RESULTATS
=====

C H A P I T R E I

=====

F O R M U L E D E H A V E L O C K

=====

On a pû constater que la fréquence ν_M correspondant au maximum de réflexion ne coïncide pas avec la fréquence ν_1 de l'oscillateur. En utilisant les équations de la dispersion classique, appliquées à un seul résonnateur, Havelock a déterminé une relation entre ces deux fréquences (113). Nous nous proposons dans ce chapitre de vérifier la validité de cette formule.

I-1- LA FORMULE DE HAVELOCK.

Le facteur de réflexion $R^* = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$ présente un maximum lorsque $(n^2 + k^2 + 1)/n$ est maximum (68).

Exprimons n et k en fonction des paramètres des formules de dispersion; Celles-ci s'écrivent :

$$\frac{n^2 - k^2}{q_1'} = 1 + \frac{g \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_1'^2)}{(\lambda^2 - \lambda_1'^2)^2 + g'^2 \lambda^2} \quad (69)$$

et

$$\frac{2 n k}{q_1'} = \frac{g g' \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_1'^2)^2 + g'^2 \lambda^2}$$

où q_1' est une constante, λ_1' la longueur d'onde de l'oscillateur, g un facteur proportionnel à la force du résonnateur et g' un facteur proportionnel à l'amortissement.

A partir des équations précédentes, on obtient :

$$\frac{2n^2}{q_1'} = \left(1 + \frac{g^2 - 2gy}{y^2 + g'^2 y + g'^2}\right)^{1/2} + 1 - \frac{gy}{y^2 + g'^2 y + g'^2} \quad (70)$$

$$\frac{2k^2}{q_1'} = \left(1 + \frac{g^2 - 2gy}{y^2 + g'^2 y + g'^2}\right)^{1/2} - 1 + \frac{gy}{y^2 + g'^2 y + g'^2}$$

$$\text{avec } y = \frac{\lambda_1'^2 - \lambda^2}{\lambda^2}.$$

On remplace n et k par leurs valeurs dans $(n^2 + k^2 + 1)/n$ et en posant

$$A = y^2 + (g'^2 - 2g)y + g'^2 \quad \text{et} \quad B = y^2 + g'^2 y + g'^2,$$

on est amené à chercher le maximum de

$$\frac{(q_1' A^{1/2} + B^{1/2})^2}{(A^{1/2} + B^{1/2})^2 - g^2} \quad (71)$$

On différencie (71) et en substituant les valeurs de dA et de dB , on obtient :

$$(2y + g'^2) \left\{ q_1' (B^{1/2} - A^{1/2} + A^{-1/2} B - AB^{-1/2} - g^2 A^{-1/2}) \right\} \\ + A^{1/2} - B^{1/2} + AB^{-1/2} - A^{-1/2} B - g^2 B^{-1/2} \left\{ \right. \\ \left. - 2g \left\{ q_1' (B^{1/2} + A^{-1/2} B - g^2 A^{-1/2}) - A^{-1/2} B - B^{-1/2} \right\} = 0. \right.$$

En utilisant la valeur de $B - A$, une simple substitution conduit à :

$$\frac{q_1' (2y^2 - 4gy - 2gg'^2 + 2g^2 - 2g'^2) - 2y^2 + 2gy + gg'^2 + 2g'^2}{q_1' (-2y^2 + 2gy + gg'^2 + 2g'^2) + 2y^2 - 2g'^2} = \frac{A^{1/2}}{B^{1/2}} \quad (73)$$

On forme alors $\frac{A - B}{B}$ et on remplace les valeurs de A et B.

On obtient finalement l'équation suivante en y :

$$\begin{aligned}
 12 (q_1' - 1)^2 y^4 - \left\{ q_1'^2 (24 g - 16 - 4 g'^2) + q_1' (32 - 32 g + 8 g'^2) + 8 g \right. \\
 \left. - 16 - 4 g'^2 \right\} y^3 - \left\{ q_1'^2 (36 g - 12 g'^2 + 15 g g'^2 + 8 g'^2) + q_1' (8 g^2 \right. \\
 \left. - 48 g - 20 g g'^2 - 16 g'^2) + 12 g + 5 g g'^2 + 8 g'^2 \right\} y^2 \\
 - \left\{ q_1'^2 (-24 g^2 + 12 g g'^2 - 6 g^2 g'^2 + 16 g'^2 + 3 g g'^4 + 4 g'^4) \right. \\
 \left. + q_1' (16 g^2 - 16 g g'^2 + 4 g^2 g'^2 - 16 g'^2 - 4 g g'^4) - 8 g'^4 + 16 g'^2 \right. \\
 \left. + 4 g g'^2 + g g'^4 + 4 g'^4 \right\} y - q_1'^2 (4 g^3 - 12 g g'^2 - 12 g^2 g'^2 - g^3 g'^2 + 3 g g'^4 \\
 + 4 g'^4) - q_1' (16 g g'^2 + 8 g^2 g'^2 - 4 g g'^4 - 8 g'^4) + 4 g g'^2 - g g'^4 \\
 - 4 g'^4 = 0 \quad (74)
 \end{aligned}$$

Comme $y = \frac{\lambda'^2 - \lambda^2}{\lambda^2}$, l'équation (74) donne la valeur de λ relative au maximum de réflexion.

En pratique, cette équation n'est pas aussi compliquée qu'elle apparaît. La quantité g' est faible devant q_1' et g ; de plus la racine cherchée est la plus petite des racines positives et est en général inférieure à l'unité.

En fait la valeur de g' qui introduit le coefficient d'absorption n'affecte pas beaucoup la position du maximum de réflexion, tout en influençant naturellement l'intensité de la réflexion. Havelock obtient une bonne approximation en portant $g' = 0$ dans l'équation (74). Il obtient alors :

$$\begin{aligned}
 3 (q_1' - 1)^2 y^4 - \left\{ q_1'^2 (6 g - 4) + q_1' (8 - 8 g) + 2 g - 4 \right\} y^3 \\
 - \left\{ q_1'^2 (9 g - 3 g^2) + q_1' (-12 g + 2 g^2) + 3 g \right\} y^2 + (6 q_1' - 4) y \\
 - g^2 q_1' y - g^3 q_1'^2 = 0 \quad (75)
 \end{aligned}$$

Finalement une bonne approximation est encore possible la plupart du temps en gardant uniquement les deux derniers termes de (75). Par suite

$$y_k = \frac{g q'_1}{(q'_1 - 1)}$$

qu'on met sous la forme définitive :

$$\frac{v_M}{v_1} = \left(1 + \frac{\epsilon_{RO} - \epsilon_{RV}}{6 \epsilon_{RV} - 4}\right)^{1/2} = \frac{\lambda'_1}{\lambda_1}$$

D'où la détermination de λ'_1 à partir de λ_1 et de certains paramètres.

I-2- DISCUSSIONS.

Bien que cette relation ait été établie pour les corps définis par un seul oscillateur, elle peut être appliquée aux divers cristaux précédents, définis en général par deux résonateurs. En effet le deuxième oscillateur présente une force de résonance faible et est situé assez loin du résonateur principal de telle sorte qu'il ne perturbe pratiquement pas la région du maximum de réflexion.

Les résultats des calculs sont rassemblés dans le Tableau XXI. Nous y avons porté certains des paramètres de Lorentz déterminés par l'analyse : δ_1 l'amortissement et λ_1 la longueur d'onde du résonateur principal ainsi que ϵ_{RO} et ϵ_{RV} . Nous avons aussi calculé l'erreur relative

$$\frac{\lambda_{\text{Favelock}} - \lambda_{\text{Lorentz}}}{\lambda_{\text{Lorentz}}}$$

Nous constatons que les valeurs théoriques et expérimentales concordent bien : l'erreur relative est en général inférieure à $\pm 5\%$. Nous notons pourtant quelques exceptions :

- en ce qui concerne AgCl et AgBr il semble qu'on soit dans un cas d'application assez défavorable car l'amortissement du résonateur principal est très important. De plus il vient s'ajouter un deuxième oscillateur dont la fréquence est proche de celle du premier et dont la force est loin d'être négligeable.
- la relation s'applique très mal dans le cas des chlorure et bromure de

TABLEAU XXI : Vérifications de la formule de Havelock.

	T(K)	δ	ϵ_{RO}	ϵ_{RV}	$\lambda_M (\mu)$ exp.	$\lambda_{Havelock}$ (μ)	$\lambda_{Lorentz}$ (μ)	$\frac{\lambda_P - \lambda_L}{\lambda_L}$
KBr	290	0,052	4,85	2,40	83	92,1	88,7	+ 4 %
	80	0,022	4,66	2,43	76	83,7	84	- 1 %
	18	0,016	4,59	2,46	74	80,8	82,6	- 2 %
KI	290	0,084	5,12	2,7	92,5	101,1	98	+ 3 %
	80	0,036	4,83	2,7	84	90,8	91	- 1 %
	18	0,034	4,69	2,7	82	88,5	89,4	- 1 %
AgCl	290	0,33	11,6	3,9	87	102,7	95,1	+ 8 %
	80	0,05	10	3,9	80	91,6	87,8	+ 4 %
	25	0,03	9,6	3,9	78	88,8	84,1	+ 5 %
AgBr	290	0,32	12,45	4,5	122,5	142	126,8	+ 12 %
	80	0,10	11,2	4,5	110	125	119	+ 5 %
	25	0,028	10,7	4,5	110	123,8	117,8	+ 5 %
AgI	290	0,36	6,8	4,91	97,5	101,1	97,1	+ 4 %
	80	0,10	6,7	4,91	92	95,2	95,5	- 1 %
	25	0,04	6,7	4,91	92	95,2	95,5	- 1 %
CsCl	290	0,075	6,98	2,7	91	106	101	+ 5 %
	80	0,04	6,64	2,7	85	97,8	95,3	+ 3 %
	25	0,038	6,59	2,7	82,5	94,6	95,3	- 1 %
CsBr	290	0,06	6,57	2,88	120	135,3	133,5	+ 1 %
	80	0,01	6,38	2,88	115	129,4	126,8	+ 2 %
	25	0,007	6,31	2,88	112,5	126	126,8	- 1 %
CsI	290	0,07	6,56	3,22	150	165,6	161,5	+ 2 %
	80	0,01	6,42	3,22	143	157,3	157,6	- 1 %
	25	0,005	6,35	3,22	143	156,8	155,1	+ 1 %

TlCl	290	0,08	32,7	4,4	130	195,5	158,6	+ 23 %
	80	0,03	36,1	4,9	120	179	156,1	+ 14 %
TlBr	290	0,10	30,6	5,4	169	231,5	211	+ 10 %
	80	0,02	33,6	5,6	175	244	216	+ 13 %
TlI	290	0,02	20,9	6,1	157,5	189,5	196	- 3 %
	80	0,02	20,9	6,1	155	187	192,5	- 3 %
ZnSe	290	0,022	9,6	6,3	16	48,2	49	- 2 %
	80	0,010	9,53	6,3	44	46	47,5	- 3 %
ZnTe	290	0,075	8,3	6,2	55	56,7	56,5	+ 1 %
	80	0,063	8,3	6,1	54	55,8	55,4	+ 1 %
CdSe	290	0,052	9,35	6	55	57,8	58,4	- 1 %
	80	0,037	9,31	6	55	57,7	57,3	+ 1 %

thallium car les maximums de R^* sont difficiles à préciser.

En conclusion la formule de Havelock nous apparaît être un moyen intéressant pour déterminer la fréquence transversale d'un cristal à partir de la position du maximum de réflexion. La précision augmente quand la température du cristal étudié diminue.

CHAPITRE II - DETERMINATION DU MODE LONGITUDINAL OPTIQUE.

Lorsque l'amortissement δ est faible, le terme δ^2 devient négligeable devant l'unité. La relation (47) devient :

$$n^2 - k^2 = \epsilon_{RO} + \frac{4 \pi \rho v_0^2}{v_0^2 - v^2} \quad (77)$$

$n^2 - k^2$ s'annule pour deux valeurs de v . La première est v_0 et correspond à $n = k = \infty$ (29). La seconde est v_L et correspond à $n = k = 0$. On obtient alors :

$$v_L^2 = \frac{\epsilon_{RV}}{\epsilon_{RO}} v_0^2 \quad (78)$$

v_L représente la fréquence des ondes élastiques longitudinales de polarisation ayant le même vecteur d'onde que les ondes transversales de fréquence v_0 .

Cette relation a été déterminée par une théorie microscopique et est connue sous le nom de ses auteurs : Lyddane, Sachs, Teller (114). A l'aide des renseignements apportés par les analyses des spectres de réflexion concernant v_0 , ϵ_{RV} et ϵ_{RO} , on peut calculer les fréquences longitudinales optiques des cristaux ioniques précédents. Les résultats sont portés dans le Tableau XXII (5e colonne).

D'une autre manière, on peut déterminer le mode longitudinal par lecture directe des courbes $\epsilon'(\nu)$ car v_L correspond à $\epsilon'(v_L) = 0$. Les valeurs observées figurent dans la colonne 6.

Peierls (115) et Ziman (116) ont montré que les ondes électromagnétiques ne peuvent agir avec les phonons longitudinaux dans un cristal infini parce qu'elles sont transversales. On peut donc supposer, a priori, que la fréquence longitudinale optique ne peut être mise en évidence par absorption infrarouge. En fait Berreman (117) a montré qu'on pouvait y arriver dans le cas des cristaux cubiques en tenant compte des conditions aux limites dans les films minces. Si une radiation de fréquence voisine de v_L , ayant une composante du champ électrique normale à la surface du film, arrive sur la lame, cela entraînera les vibrations du réseau parallèles à la surface et une bande d'absorption apparaîtra. Du point de vue expérimental le film est déposé sur une plaque de laiton et

reçoit le rayonnement infrarouge sous un angle d'incidence moyen de 60° . On étudie alors sa transmission. Cette méthode a été appliquée à plusieurs cristaux ioniques (48) (65) (75) et ses résultats sont portés dans la colonne 7.

TABLEAU XXII : Détermination du mode longitudinal optique.

Substance	ϵ_{RO}	ϵ_{RV}	ν_o cm ⁻¹	ν_L L. S. T.	ν_L $\epsilon'(\nu_L)=0$	ν_L observé
KBr	4,85	2,4	113,9	161,6	164	162,5
KI	5,12	2,7	102	140,6	143,5	
AgCl	11,6	3,9	105	181	190	196 (76)
AgBr	12,45	4,5	79	132	132	138 (76)
AgI	6,8	4,91	103	121	122 *	
CsCl	6,98	2,7	99	159,5	162	160
CsBr	6,57	2,88	75	113	115	113
CsI	6,56	3,22	62	88,5	88	88,5
TlCl	32,7	4,4	63	172	165	181
TlBr	30,6	5,4	47,5	113	114	116
TlI	20,9	6,1	51	94,5	94	
ZnSe	9,6	6,3	204,2	254	252	
ZnTe	8,3	6,2	177	205	208	
CdSe	9,35	6	171,1	214	216	

* Cette valeur a été déterminée à température de l'azote liquide.

L'analyse du facteur de réflexion se présente, d'après les résultats du Tableau XXII comme un excellent moyen de détermination du mode longitudinal.

CHAPITRE III - POINT DE VUE MICROSCOPIQUE. FORMULES DE SZIGETI.

Nous avons vu précédemment que les propriétés diélectriques mesurées dans l'infrarouge lointain servaient à déterminer les paramètres macroscopiques dans le cadre d'une théorie linéaire continue (Première Partie, paragraphe I-1). Ces résultats expérimentaux peuvent également vérifier les théories microscopiques. Prenons le cas des cristaux ioniques dont le modèle microscopique le plus simple est celui d'un cristal cubique avec deux ions par cellule unitaire. Born (10) relie ce modèle aux propriétés diélectriques et optiques en considérant une déformation uniforme du cristal par laquelle les ions positifs se meuvent comme s'ils étaient un sous réseau à côté d'un sous réseau d'ions négatifs, le mouve-

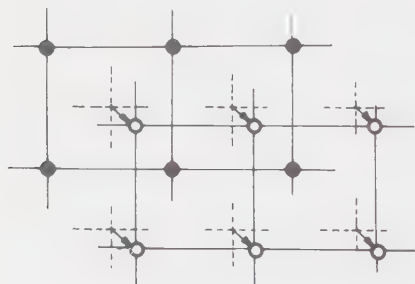


Figure 140 : Interpénétration des deux sous-réseaux.

ment se faisant dans une direction de symétrie (Fig. 140). Les ions contribuent à la polarisation locale de deux façons : par un moment dû à leur changement de position dans le réseau et par les moments induits représentant les interactions de Coulomb. On suppose que le champ effectif est uniforme sur chaque ion et égal au champ de Lorentz $E + \frac{4}{3} \pi P$.

La polarisation P et les équations du mouvement s'écrivent :

$$P = N q u + (\alpha^+ + \alpha^-) N (E + \frac{4}{3} \pi P) \quad (79)$$

$$m u'' = - R_0 u + \frac{4}{3} \pi P N q + E N q. \quad (80)$$

R_0 est la constante de force pour les déplacements relatifs des sous réseaux ; m la masse réduite d'une paire d'ions ($m = \frac{m_+ m_-}{m_+ + m_-}$ pour des ions de masses m_+ et m_-), u le déplacement relatif des sous réseaux. Chaque ion a la charge $\pm q$ et il y a N paires d'ions par unité de volume. E est le champ macroscopique. α^+ et α^- sont les polarisabilités des ions positifs et négatifs.

On obtient alors :

$$\omega_o^2 = \frac{1}{N m} (R_o - \frac{4}{3} \pi N^2 q^2 F) \quad (81)$$

$$\epsilon_{RO} - \epsilon_{RV} = \frac{4 \pi N^2 q^2 F}{R_o - \frac{4}{3} \pi N^2 q^2 F} \quad (82)$$

$$\epsilon_{RV} = 1 + 4 \pi N (\alpha^+ + \alpha^-) F \quad (83)$$

$$\text{où } \frac{1}{F} = 1 - \frac{4}{3} \pi (\alpha^+ + \alpha^-) N$$

On a un système de trois équations à trois inconnues. R_o , q et $(\alpha^+ + \alpha^-)$ peuvent être déterminés à partir des quantités mesurables ω_o , ϵ_{RV} et ϵ_{RO} . En substituant ces valeurs dans les formules précédentes, Szigeti a pu observer que la charge de chaque ion est sensiblement différente du multiple approprié de la charge d'un électron (118). La différence peut atteindre 30 %. La raison n'est pas dans une déficience actuelle de la charge relative à chaque volume ionique, mais dans une redistribution de charges lors du mouvement des ions voisins les uns par rapport aux autres. Szigeti a montré que pour tenir compte des moments dus aux déformations, il suffisait de remplacer dans les équations précédentes, la charge ionique q par une charge effective q^* telle que $q^* = q - \frac{\partial \mu}{\partial x}$, où μ est le moment dû à la déformation pour deux ions séparés de la distance x .

En général les valeurs mesurées de ϵ_{RO} , ϵ_{RV} et ω_o peuvent être utilisées pour déterminer les charges effectives q^* par une relation dérivée de (81), (82) et (83) et proposée par Szigeti,

$$(q^*)^2 = \frac{q}{16 \pi} \beta a^3 \frac{\epsilon_{RO} - \epsilon_{RV}}{(\epsilon_{RV} + 2)^2} \quad (84)$$

a^3 est le volume occupé par un couple d'ions, $\beta = 4 \pi^2 m v_o^2$.

Des procédures équivalentes ont été employées pour des cristaux plus compliqués (119) (120).

Szigeti obtient également une deuxième relation permettant de calculer la compressibilité :

$$\chi = 3 \frac{\frac{-RV}{\epsilon_{RO}} + 2}{\frac{a^3}{R^2 \beta}} \quad (85)$$

où R est la distance minimum entre deux ions différents. χ est le coefficient de compressibilité théorique obtenue à l'aide d'un modèle dans lequel les forces de répulsion sont supposées être centrales et n'agir qu'entre plus proches voisins.

Nous avons appliqué les relations de Szigeti aux cristaux précédents, obtenant alors les résultats du Tableau XXIII.

TABLEAU XXIII : Calcul de la compressibilité et de la charge effective à partir des relations de Szigeti.

Substance	Réseau	a 10 ⁻⁸ cm	χ (calculé) cm ² dyne ⁻¹	χ_o (observé) + cm ² dyne ⁻¹	χ/χ_o	e^*/e
KBr	NaCl	6,59	6,36	6,56	0,98	0,75
KI	NaCl	7,05	7,64	8,37	0,91	0,74
AgCl	NaCl	5,54	4,13	2,4	1,72	0,71
AgBr	NaCl	5,77	3,63	2,7	1,34	0,77
CsCl	CsCl	4,12	5,33	5,83	0,91	0,82
CsBr	CsCl	4,29	6,03	6,92	0,87	0,79
CsI	CsCl	4,56	7,55	8,40	0,89	0,73
TlCl	CsCl	3,83	3,98	4,8	0,83	0,92
TlBr	CsCl	3,98	4,74	5,2	0,91	0,83
ZnSe	ZnS	5,66	1,61			0,78
ZnTe	ZnS	6,09	2,39			0,67
CdSe		6,04	2,12			0,85

+ Les valeurs de la compressibilité observée sont celles citées par Hojendahl (121) et Roberts (122). Les dimensions du réseau ont été prises dans Landolt-Bornstein (123).

Plusieurs tentatives ont déjà été faites pour la détermination de la charge effective. Citons en particulier Lundqvist (124), Dick et Overhauser (125), ainsi que Havinga (126).

Lundqvist élabore une théorie dans laquelle il fait intervenir les forces dues aux termes du troisième degré dans le potentiel du réseau. En considérant leur influence dans les vibrations basses fréquences du réseau, il obtient $e^*/e = r_o^2/e (1,16 C_{44} + 1,72 C_{12})^{1/2}$, où les forces dues aux termes du troisième degré apparaissent sous la forme des constantes élastiques de Voigt C_{44} et C_{12} et où r_o est la distance entre les ions. Pour KBr et KI, il obtient respectivement $e^*/e = 0,89$ et $0,90$; valeurs légèrement supérieures aux nôtres ($0,74$ et $0,74$).

Dick et Overhauser considèrent un modèle particulier (communément appelé "Shell Model") où les électrons externes de chaque ion sont considérés comme étant sur une couche sphérique rigide couplée au noyau de l'ion par une force élastique. Ce modèle suppose que la force de répulsion due aux autres ions du voisinage agit uniquement sur la couche externe et non de façon directe sur le noyau. Il s'en suivra un déplacement relatif de l'orbite par rapport au noyau d'où une variation du moment de distortion. A partir d'observations sur la dispersion électronique dans l'ultra-violet ou sur les polarisabilités, Dick et Overhauser calculent le rapport e^*/e de divers cristaux. C'est ainsi que pour KBr et KI, leurs déterminations sont : $0,93$ et $0,91$, valeurs proches de celles de Lundqvist. Leurs calculs sur d'autres cristaux donnent des valeurs assez proches de l'unité.

Plus récemment, Havinga a employé une méthode identique mais a calculé d'une autre façon le nombre d'électrons sur l'orbite. Les résultats sont assez proches des nôtres :

KBr : $0,81$; KI : $0,74$; CsCl : $0,80$ et CsBr : $0,83$.

D'une manière générale, les valeurs du rapport e^*/e portées dans le Tableau XXIII sont comprises entre $0,7$ et $0,9$. On remarque la décroissance de e^*/e quand pour un cation donné, le rayon de l'anion augmente. Une seule exception pour les halogénures d'argent où ce rapport augmente sensiblement.

Examinons maintenant les résultats relatifs à la compressibilité χ . Les valeurs observées χ_o figurent dans le tableau à la colonne 5, ainsi que le rapport χ calculé/ χ observé. Les résultats obtenus sont légèrement inférieurs à 1 sauf pour les halogénures d'argent. Nous

n'avons pas calculé le rapport χ/χ_0 pour les trois derniers matériaux, ne connaissant pas leur compressibilité observée.

Depuis peu, on dispose de données précises concernant les coefficients d'élasticité de certains cristaux à basse température. Les valeurs de leur compressibilité déduites de ces mesures ont été portées dans le Tableau XXIV et nous les avons comparées aux nôtres, calculées à partir de la relation de Szigeti. Nous avons également porté les résultats à température ordinaire de ces mêmes auteurs, pour permettre la comparaison.

TABLEAU XXIV : Coefficient de compressibilité et charge effective à température ordinaire et à basses températures de quatre cristaux ioniques.

Substance	T (K)	a 10^{-8} cm	χ (calculé) 10^{12} cm ² dyne ⁻¹	χ (observé) 10^{12} cm ² dyne ⁻¹	χ/χ_0	e^*/e
KBr	290	6,599	6,36	6,49 (127)	0,98	0,75
	16	6,558	5,87	5,67 (127)	0,97	0,74
KI	290	7,05	7,64	8,33 (128)	0,92	0,74
	18	6,98	6,64	7,8 (128)	0,85	0,72
CsBr	290	4,286	6,03	6,43 (129)	0,94	0,79
	25	4,244	5,49	5,45 (129)	1,01	0,78
CsI	290	4,566	7,55	8 (129)	0,95	0,73
	25	4,512	7,09	6,94 (129)	1,02	0,72

Il semble que la théorie de Szigeti s'applique d'autant mieux que l'anharmonicité est plus faible à l'exemple de CsBr et CsI mais les résultats expérimentaux ne sont pas assez nombreux pour conclure valablement.

CONCLUSIONS

=====

Les résultats de la deuxième partie confirment l'intérêt de l'analyse du facteur de réflexion des cristaux. Ils ont permis en effet d'obtenir des renseignements très intéressants sur les quatorze cristaux ioniques étudiés.

En plus de la détermination des vibrations transversales et longitudinales de ces composés, nous avons pu déterminer les courbes de dispersion de leurs indices de réfraction et d'absorption. Les différentes méthodes utilisées donnent des résultats tout à fait équivalents. L'analyse de Lorentz permet plus précisément de connaître les forces et les largeurs des oscillateurs du cristal et permet de prévoir des maximums secondaires dont les fréquences sont des combinaisons de celles des oscillateurs considérés.

Nous avons pu dans la troisième partie déterminer certaines propriétés optiques de deux cristaux à partir de leurs spectres de transmission. C'est ainsi que la deuxième fréquence active en infrarouge de l'oxyde cuivreux a été observée à $150,4 \text{ cm}^{-1}$.

L'iodure de césium, lorsqu'il est refroidi à la température de l'hélium liquide, devient pratiquement transparent du côté des basses fréquences et nous avons été amenés à attribuer l'absorption dans ce domaine à des processus de différence de phonons.

La dernière partie confirme l'intérêt de la formule de Havelock pour la détermination de la fréquence transversale des cristaux à partir de leur pouvoir réflecteur et plus particulièrement à basses températures. Les modes longitudinaux des quatorze cristaux, calculés à partir des spectres de réflexion sont en bon accord avec certains résultats expérimentaux. Enfin, les relations de Szigeti ont conduit à la détermination théorique de la compressibilité et de la charge effective.

B I B L I O G R A P H I E

=====

- (1) R.B. BARNES - Z. Phys. 75, 723 (1932)
- (2) J. LECOMTE - Spectroscopie dans l'Infrarouge - Handbuch der Physik XXIV, 283 (1957)
- (3) A. HADNI - Essentials of Modern Physics Applied to the Study of the Infrared - Pergamon Press, Oxford (1967)
- (4) H. YOSHINAGA - Phys. Rev. 100, 753 (1955)
- (5) G.O. JONES, D.H. MARTIN, P.A. MAWER et C.H. PERRY - Proc. Royal Soc. A261, 10 (1961)
- (6) G.R. WILKINSON - Infrared Spectroscopy and Molecular Structure - Mansel Davies Ed. - American Elsevier Publ. Co., Inc. - New-York (1965) chap. III, p. 85
- (7) A. HADNI, J. CLAUDEL, X. GERBAUX, E. DECAMPS, Comptes Rendus 255, 1595 (1962)
- (8) M. LAX et E. DURSTEIN - Phys. Rev. 97, 39 (1955)
- (9) J.N. PLENDL, A. HADNI, J. CLAUDEL, Y. HENNINGER, G. MORLOT, P. STRIENER et L.C. MANSUR - Appl. Opt. 3, 327 (1966)
- (10) M. BORN et K. HUANG - Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford (1974)
- (11) J.-P. MATHIEU - J. Phys. Rad. 16, 219 (1955)
- (12) S.S. MITRA et J.P. GIELISSE - Physical Sciences Research Papers n° 109 (juin 1965)
- (13) J.T. HOUGHTON et S.D. SMITH, Infrared Physics, Clarendon Press, Oxford (1966)
- (14) M. BORN et J. Von KARMAN - Phys. Z. 13, 297 (1912 et 14, 15 (1913)
- (15) L. Van Hove - Phys. Rev. 89 1189 (1953)
- (16) R.B. BARNES, R.R. DRAITAIN et F. SEITZ - Phys. Rev. 48, 582 (1935)
- (17) M. BORN et M. BLACKMAN - Z. Phys. 82, 551 (1933)
- (18) M. BLACKMAN - Phil. Trans. Royal Soc. London A236, 103 (1937)
- (19) E.W. KELLERMANN - Phil. Trans. Royal Soc. London A238, 513 (1940)

- (20) M. BALKANSKI - J. Phys. C2, 22 (1966)
- (21) L.D. LANDAU et E.M. LIFSHITZ - Electrodynamics of Continuous Media,
Pergamon Press, Londres (1963) ~~##~~ 62
- (22) L.D. LANDAU et E.M. LIFSHITZ - Statistical Physics - Pergamon Press,
Londres (1959) ~~##~~ 122
- (23) H.A. KRAMERS - Atti. Congresso Intern. Fis. 5, 544 (1927)
- (24) R. de L. KRONIG - J. Opt. Soc. Amer. 12, 547 (1926)
- (25) J.S. PLASKETT et P.N. SCHATZ - J. Chem. Phys. 38, 612 (1963)
- (26) F. STERN - Solid State Phys. 7, 300 (1963)
- (27) D.M. ROESSLER - Br. J. Appl. Phys. 17, 1313 (1966)
- (28) G. ANDERMAN, G. CARON et D.A. DOWS - J. Opt. Soc. Amer. 55, 1210
(1965)
- (29) F. ABELES et J.-P. MATHIEU - Ann. Phys. 3, 5 (1958)
- (30) W. SELLMEIER - Pogg. Ann. 143, 271 (1871)
- (31) H.V. HELMHOLTZ - Pogg. Ann. 154, 582 (1875)
- (32) E. KETTELER - Theoretische Optik, Braunschweig (1885)
- (33) P. DRUDE - ANN. Phys. 14, 936 (1904)
- (34) H.A. LORENTZ - The Theory of Electrons - Teubner-Leipzig (1910)
- (35) W.G. SPITZER, D. KLEINMAN, D. WALSH - Phys. Rev. 113, 1, 127 (1959)
- (36) C. HAAS et J.A.A. KETELAAR - Phys. Rev. 103, 564 (1956)
- (37) A. PIGNON et J. LEGRAS - Procedures Algol en Analyse Numérique -
Editions du C.N.R.S. (1967) p. 172
- (38) J. LEGRAS - Précis d'Analyse Numérique - Dunod, Paris (1964) p. 45
- (39) W.G. SPITZER et D.A. KLEINMAN - Phys. Rev. 121, 1324 (1962)
- (40) A.S. BARKER - Phys. Rev. 132, 4, 1474 (1963)
- (41) A. MITSUISHI, Y. YAMADA et H. YOSHINAGA - J. Opt. Soc. Amer. 52,
14 (1962)
- (42) A. HADNI, J. CLAUDEL et P. STRIMER - Phys. Stat. Sol. 26, 241 (1968)
- (43) N. BOCCARRA - J. Phys. Rad. 23, 287 (1962)
- (44) D.H. MARTIN - Phil. Mag. Suppl. 14, 39 (1965)
- (45) R.H. STOLEN - These - University of California, Berkeley (1963)
- (46) M. CZERNY et H. RODER - Ergebn. exakt. Naturw. 17, 70 (1938)
- (47) A. HADNI, J. CLAUDEL, X. GERBAUX, G. MORLOT et J.-M. MUNIER - Appl.
Opt. 4, 481 (1965)

- (48) A. HADNI, J. CLAUDEL, D. CHANAL, P. STRIMER et P. VERGNAT - Phys. Rev. 163, 3, 836 (1967)
- (49) A.D.B. WOODS, B.N. BROCKHOUSE, R.A. COWLEY et W. COCHRAN - Phys. Rev. 131, 1025 (1963)
- (50) R.P. LOWNDES - Phys. Letters 21, 26 (1966)
- (51) A.J. BOSMAN et E.E. HAVINGA - Phys. Rev. 129, 1593 (1963)
- (52) E. BURSTEIN - Phonons and Phonon interactions - T.A. Back Ed. W.A. Benjamin Inc. - New-York (1964)
- (53) A. HADNI, J. CLAUDEL, G. MORLOT et P. STRIMER - Appl. Opt. 7, 161 (1968)
- (54) G. DOLLING, R.A. COWLEY, C. SCHITTENHELM et I.M. THOMSON - Phys. Rev. 147, 577 (1966)
- (55) A. HADNI, J. CLAUDEL et P. STRIMER - Appl. Opt. 7, 1159 (1968)
- (56) A. HADNI et J. CLAUDEL - Congrès de l'A.F.A.S. - Nancy, juillet 1968 (à paraître)
- (57) B.L. DAVIES et L.H. ADAMS - Science 146, 519 (1964)
- (58) G.L. BOTTGER et A.L. GEDDES - J. Chem. Phys. 46, 3000 (1967)
- (59) A. HADNI, P. HENRY, J.-P. LAMBERT G. MORLOT, P. STRIMER et D. CHANAL - J. Phys. 28, 118 (1967)
- (60) A. EUCKEN et A. BUCHNER - Z. Phys. Chem. 27B, 321 (1934)
- (61) H. FROHLICH - Theory of Dielectrics - Oxford University Press, New-York (1948) 2e ed. p. 152
- (62) J.-P. MATHIEU - J. Phys. 12, 632 (1961)
- (63) J.D. AXE et G.D. PETTIT - Phys. Rev. 151, 676 (1966)
- (64) D.E. GRAY ed. - American Institute of Physics Handbook - McGraw-Hill Book Co. Inc - New. York (1963) 2e ed. vol. 6 p. 97
- (65) P. VERGNAT, J. CLAUDEL, A. HADNI, P. STRIMER et F. VERMILLARD, J. Phys. (1969) à paraître
- (66) R. GEICK - Z. Phys. 163, 499 (1961)
- (67) A. HADNI, B. WYNCKE, P. STRIMER, E. DECAMPS et J. CLAUDEL - 3e Colloque d'Electronique Quantique, Paris, Dunod (1963) p. 731
- (68) A. HADNI, J. CLAUDEL, Y. GERBAUX - Lattice Dynamics Conference Intern. - Copenhagen (1963) - Pergamon Press - Oxford (1964) p. 381

- (69) LANDOLT-BORNSTEIN - Zahlenwerte und Funktionen C, 452 (1959)
- (70) E.E. HAVINGA et A.J. BOSMAN - Phys. Rev. 140A, 292 (1965)
- (71) S. GANESAN, E. BURSTEIN, A.M. KARO et J.R. HARDY - J. Phys. 26, 639 (1965)
- (72) E.M. DIANOV et N.A. IRISOVA - Académie des Sciences, Physique des Corps Solides - Editions "La Science", Moscou-Leningrad (1966) tome 8, p. 2265
- (73) O. REJLER, S. WERNBERG et O. BECKMAN - Ark. Fyz. Sverige 32, 509 (1966)
- (74) K. HOJENDAHL - Z. Phys. Chem. 20B, 54 (1932)
- (75) J. CLAUDEL, A. HADNI, P. STRIMER et P. VERGNAT - J. Phys. Chem. Solids 29, 1539 (1968)
- (76) W.W. SINTON et W.C. DAVIES - J. Opt. Soc. Amer. 44, 503 (1954)
- (77) E.R. COWLEY et A. OKAZAKI - Proc. Royal Soc. 300, 45 (1967)
- (78) H. RUBENS - Ber. Berl. Akad. 16 (1915)
- (79) A. MITSUSHISHI, H. YOSHINAGA et S. FUJITA - J. Phys. Soc. Japan 13, 1235 (1958)
- (80) A. MITSUSHISHI, H. YOSHINAGA, K. YATA et A. MANABE - J. Appl. Phys. 4, 581 (1965)
- (81) M. KRAUZMAN, Comptes Rendus 264, 1117 (1967)
- (82) M. AVEN, D.T.E. MARPLE et B. SEGAL - J. Appl. Phys. 32, 2261 (1961)
- (83) S.S. MITRA - J. Phys. Soc. Japan 21, 61 (1966)
- (84) S.S. MITRA et R. MARSHALL - J. Chem. Phys. 41, 3158 (1964)
- (85) S.S. MITRA - Phys. Rev. 132, 986 (1963)
- (86) R. GEICK, C.H. PERRY et S.S. MITRA - J. Appl. Phys. 32, 1994 (1966)
- (87) H.W. VERLEUR et A.S. BARKER Jr. Phys. Rev. 155, 750 (1967)
- (88) KODAK - Techbits n° 2 (1966)
- (89) D. BERLINCOURT, H. JEFFE et L.R. SHIOZAWA - Phys. Rev. 129, 1009 (1963)
- (90) W.R. RAMBAUSKE - J. Appl. Phys. 35, 2958 (1964)
- (91) T.R. SLIKER et J.M. JOST - J. Opt. Soc. Amer. 56, 130 (1966)
- (92) A. HADNI, F. BREHAT, J. CLAUDEL, et P. STRIMER - J. Chem. Phys. 49, 471 (1968)

- (93) W. COCHRAN, S.J. FRAY, F.A. JOHNSON, J.E. QUARRINGTON et N. WILLIAMS, J. Appl. Phys. 32, 2102 (1961)
- (94) Z.I. KIR'YASHKINA et F.M. POPOV - Soviet Phys. 27, 69 (1957)
- (95) A. HADNI - Spectrochimica Acta 19, 793 (1963)
- (96) J. CLAUDEL - D. E. S. - Nancy (1962)
- (97) J.-M. MUNIER, J. CLAUDEL, E. DECAMPS et A. HADNI, Rev. Opt. 5, 245 (1962)
- (98) J. CLAUDEL, E. DECAMPS, A. HADNI, J.-M. MUNIER et G. ROLET - Publications G.A.M.S. p. 11 (1962)
- (99) R.A. SMITH - Semiconductors - Cambridge University Press (1959) p. 62
- (100) R.C. OKLMANN, P.L. RICHARDS et M. TINKHAM - J. Opt. Soc. Amer. 48, 531 (1958)
- (101) K. KOZIMA, W. SUETAKA et P.N. SCHATZ - J. Opt. Soc. Amer. 56, 2, 181 (1966)
- (102) O.S. HEAVENS - Optical Properties of Thin Solid Films - Butterworths Scientific Publ. - London (1950) pp. 136 et 139
- (103) S. MAEDA, G. THYAGARAJAN et P.N. SCHATZ - J. Chem. Phys. 39, 3474 (1963)
- (104) M. PASTERNAK - Opt. Spectr. 6, 64 (1959)
- (105) M. O'KEEFFE - J. Chem. Phys. 39, 1789 (1963)
- (106) C. BOUSTER, J. CLAUDEL, X. GERBAUX et A. HADNI - Ann. Phys. 8, 299 (1963)
- (107) C. NOGUET, C. SCHWAB, M. SIESKIND et C. VIEL - J. Phys. 26, 317 (1965)
- (108) J.B. GRUN - Rev. Opt. 41, 439 (1962)
- (109) K. HUANG - Z. Phys. 171, 213 (1963)
- (110) J.-P. MATHIEU - Spectres de Vibration et Symétrie des Molécules et des Cristaux - Hermann et Cie - Paris (1945)
- (111) N.J. TURNER, A.S. FISCHLER et W.L. REESE - Phys. Rev. 121, 759 (1961)
- (112) S. NIKITINE, G. PERRY, M. SIESKIND - Comptes Rendus 238, 67 (1954)
- (113) T.H. HAVELOCK - Proc. Royal Soc. A105, 488 (1924)
- (114) R.H. LYDDANE, R.G. SACHS et E. TELLER - Phys. Rev. 59, 673 (1941)
- (115) R.E. PEIERLS, Quantum Theory of Solids - Clarendon Press - Oxford (1965) p. 54 - 58

- (116) J.M. ZIMAN - Electrons and Phonons - Clarendon Press - Oxford
(1960) p. 209
- (117) D.W. BERREMAN - Phys. Rev. 130, 6, 2193 (1963)
- (118) B. SZIGETI - Proc. Royal Soc. A204, 51 (1950)
- (119) T. KUROSAWA - J. Phys. Soc. Japan 16, 1298 (1961)
- (120) D.M. EAGLES - J. Phys. Chem. Solids 25, 1234 (1964)
- (121) K. HOJENDAHL - K. danske Vidensk. Selsk. 16, n° 2 (1938)
- (122) S. ROBERTS - Phys. Rev. 76, 1218 (1949)
- (123) LANDOLT-BORNSTEIN - Atom und Molekularphysik. 4 - Springer-Verlag,
Berlin (1955)
- (124) S.O. LUNDQVIST - Arkiv Fys. Sverige 2, 435 (1955)
- (125) B.G. DICK Jr, et A.W. OVERHAUSER - Phys. Rev. 112, 90 (1958)
- (126) E.E. HAVINGA - Phys. Rev. 119, 1193 (1960)
- (127) J.K. GALT - Phys. Rev. 73, 1460 (1948)
- (128) M.H. NORWOOD et C.V. BRISCOE - Phys. Rev. 112, 45 (1958)
- (129) J. VALLIN, O. BECKMAN et K. SALAMA - J. Appl. Phys. 35, 1222
(1964)

Nom de l'Etudiant : CLAUDEL JACQUES

Nature de la Thèse : DOCTORAT ES-SCIENCES PHYSIQUES

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 23 Avril 1969

LE DOYEN,

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 16 Mai 1969
à l'atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 - NANCY

Dépôt Légal N° 507 Faculté des Sciences Editeur
2ème trimestre 1969

